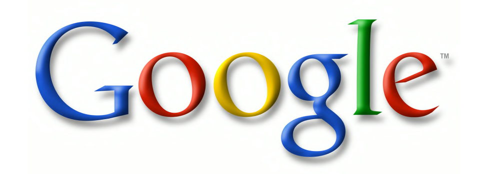
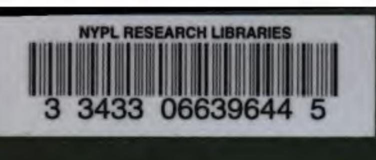






NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06639644 5



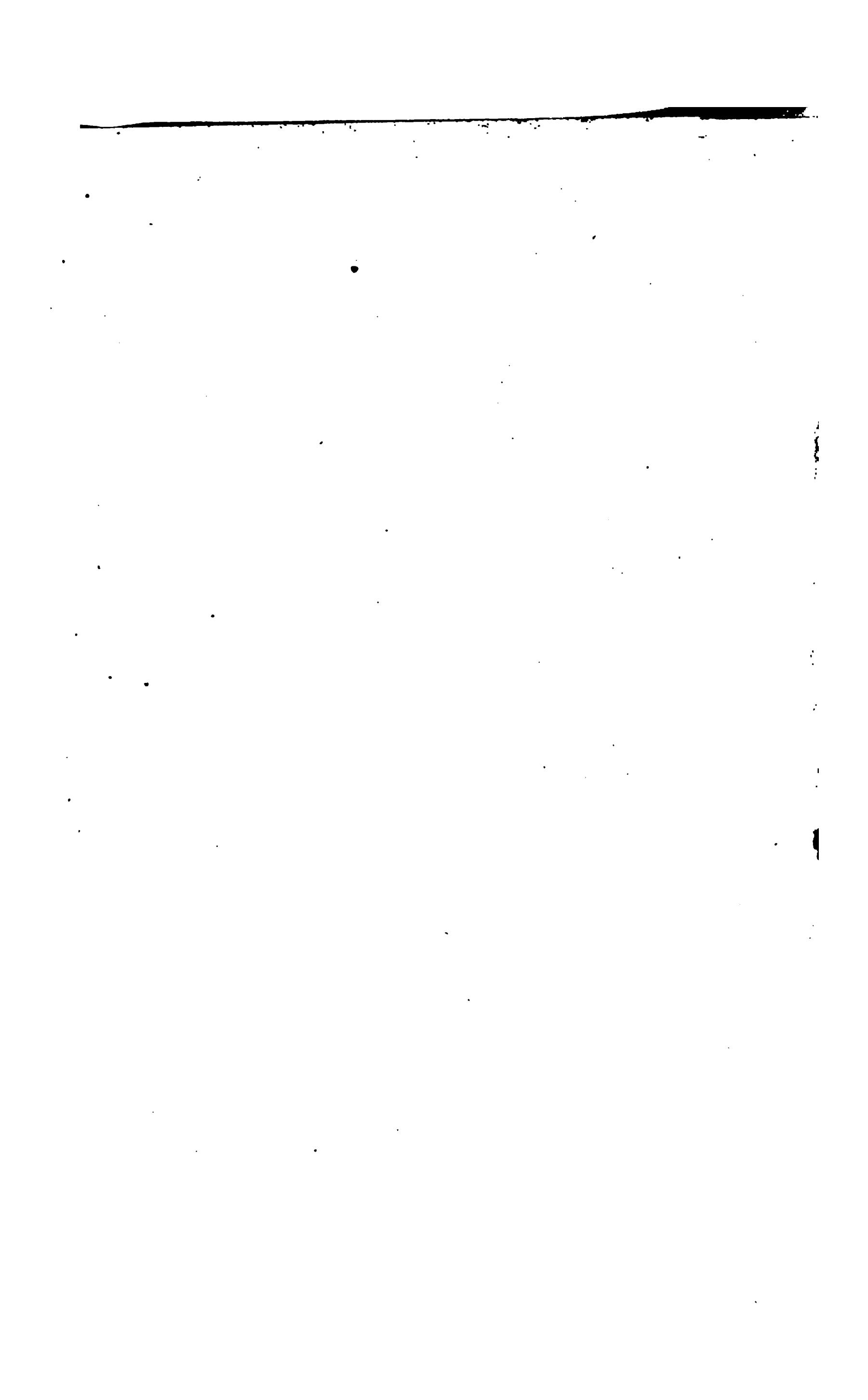

B-PLD



PHYSIKALISCHE CHEMIE

FÜR

ANFÄNGER.



HYSIKALISCHE CHEMIE

für

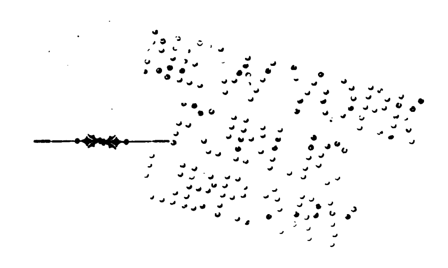
ANFÄNGER

VON

Dr. Ch. M. VAN DEVENTER

MIT EINEM VORWORT VON

Prof. Dr. J. H. VAN 'T HOFF



AMSTERDAM
S. L. VAN LOOY

LEIPZIG
WILHELM ENGELMANN

1897.

H.R.T.



Als ich in Amsterdam meine Vorlesungen über Chemie, wesentlich für Mediziner, hielt, da stellte ich mir die doppelte Aufgabe: einerseits den systematischen Theil ziemlich vollständig und ganz auf Basis des Experimentes vorzuführen, anderseits aber zu zeigen, wie sich aus diesem Thatsachenmaterial die chemischen Grundsätze entwickeln lassen. Dadurch wurde jedes meiner Kapitel zweigliederig: einem Theil fiel die Behandlung einiger Elemente zu, der zweite bezog sich auf allgemeine Schlussfolgerungen.

Ich fing an mit „Die Materie vom qualitativen Gesichtspunkt"; Wasser, Sauerstoff, Wasserstoff, Luft und Stickstoff lieferten mir das Material; dann kamen die Begriffe: Verbindung, Gemenge, Element und die ganze Atomtafel; die Halogene besorgten das Material für das zweite Kapitel, worin schliesslich die Gewichtsgesetze vorgeführt wurden, und so ging's bis zu den Ferien.

Das hatte sein Gutes, es fehlte aber ein Buch darüber. Für den systematischen Theil liess sich zwar manches empfehlen, aber für den grundsätzlichen Theil war es schwierig, bis als willkommene Aushilfe das kleine Buch von VAN DEVENTER *erschien, das jetzt in deutscher Uebersetzung* vorliegt. Der Autor hatte

meine Vorlesungen gehört, im Laboratorium mit mir gearbeitet, sich weiter selbständig entwickelt, die Leitung der praktischen Uebungen für Mediziner geführt und nebenbei durch Privatstunden dem leidenden Theil der medizinischen Studentenschaft Heilung gebracht.

Aber auch von allgemeinerem Standpunkte ist es eine recht dankenswerthe Aufgabe, die sich der Autor gestellt hat, in seiner Weise die physikalische oder allgemeine Chemie dem Studirenden der Medizin, der Pharmacie und der Chemie zugänglich zu machen, ohne die physikalische und mathematische Vorbildung zu sehr auf die Probe zu stellen. Es handelt sich um ein Gebiet, das sich in den letzten Jahren als äusserst fruchtbar erwiesen hat; die physikalische Chemie ist soeben in der neuen Welt mit einer eigenen Zeitschrift aufgetreten, und aus der ihr gewidmeten Zeitschrift in der alten Welt wollen wir zum Schluss ein gutes Wort von berufener Hand übernehmen:

„Die unmittelbar bevorstehende Entwicklung sämmtlicher Wissenschaften, in denen die Chemie eine Rolle spielt, von der Geologie bis zur Physiologie, die gesamte chemische Technik eingeschlossen, lässt sich im gegenwärtigen Augenblicke klarer übersehen, als vielleicht zu irgend einer Zeit vorher: sie werden alle eine fundamentale Reform durch die Anwendung der in neuerer Zeit gewonnenen Ergebnisse der allgemeinen Chemie erfahren."

J. H. VAN 'T HOFF.

VORWORT.

Im vorliegenden Werkchen hat der Verfasser sich bestrebt, die bedeutendsten Resultate der physikalischen Chemie in einer Weise zusammenzufassen, dass dieser wichtige Teil der neueren Chemie auch denen zugänglich sein sollte, die nicht eingehende Studien auf dem Gebiete der Physik und Mathematik gemacht haben. Namentlich den Bedürfnissen der Mediziner und Pharmazeuten, sowie der angehenden Chemiker soll die Arbeit entgegenkommen.

Das Büchlein ist eine Uebersetzung nach dem Niederländischen. Dankend erwähnt der Verfasser der Hülfe des Herrn F. LEVITICUS, *Dozenten der deutschen Sprache und Literatur in Amsterdam, der ihm bei der Uebersetzung zur Seite stand.*

Auch Herrn J. J. VAN LAAR, *der ihm für mehrere numerische Angaben die neuesten Ergebnisse zur Verfügung stellte, spricht der Verfasser hier seinen besten Dank aus.*

CH. M. VAN DEVENTER.

AMSTERDAM, 1897.

ERSTES KAPITEL.

DEFINITIONEN.

---

§ 1. **Die Chemie** ist die Wissenschaft der Bedingungen, unter welchen ein oder mehr Stoffe, entweder aus sich selbst, oder durch wechselseitige Einwirkung zum Auftreten neuer Stoffe Anlass geben. Auch die Beschreibung der Stoffe, sowie die der Erscheinungen, welche mit der Bildung neuer Stoffe verknüpft sind, gehören zum Gebiete der Chemie.

§ 2. **Stoff oder Substanz** nennt man in der Chemie jeden homogenen Körper, ohne Rücksicht auf Form oder Aggregatzustand.

Ein Element ist ein Stoff, der nicht in andere Stoffe zerlegt werden kann. [1])

Eine Verbindung ist ein aus zwei oder mehr Elementen zusammengesetzter Stoff; von den Eigenschaften der Elemente wird in den Eigenschaften der Verbindung nur das Gewicht unmittelbar wiedergefunden.

Ein Gemenge ist eine Vereinigung von Stoffen, in der diese ihre hauptsächlichsten Eigenschaften beibehalten.

---

[1]) *Man findet am Ende* dieses Buches eine Tabelle der Elemente.

Bemerkung 1. Die Stoffe, welche man jetzt *Element* nennt, sind relative Elemente, d. h. unzerlegbar durch die uns bekannten Kräfte. Die Einführung des Begriffes *relatives Element* verdankt man Lavoisier.

Bemerkung 2. Oft ist es schwer, die Grenzen zwischen Verbindung und Gemenge handgreiflich nachzuweisen. Die begriffliche Unterscheidung benutzt eine bestimmte Vorstellung: in einer Verbindung stellt man sich die Elemente zwar als solche vor, jedoch so sehr von einander beeinflusst, dass die Eigenschaften des Ganzen, mit Ausnahme des Gewichtes nicht die Summe der Eigenschaften der Bestandteile sind auch ist das Verhalten der Verbindung zu anderen Stoffen keineswegs dasselbe wie das der freien Elemente. In einem Gemenge jedoch stellt man sich die gemischten Bestandteile neben einander vor, einen jeden Teil mit seiner ursprünglichen Eigenschaften behaftet, indem diese Eigenschaften so wenig von einander beeinflusst werden, dass die Bestandteile auf andere Stoffe in der gleichen Weise wirken, als wenn sie ganz frei wären.

Bemerkung 3. Feste Körper bilden sich oft aus flüssigen und stellen dann von flachen Ebenen eingeschlossene Gebilde dar. Man nennt die so beschaffenen Körper *Krystalle* Sie zeigen gewisse Regelmässigkeiten, auf welchen die Systematik der Krystalle beruht. Man teilt sie in sechs Gruppen ein, sodass jede krystallisierte chemische Verbindung in einer dieser Gruppen ihre Stelle hat.

Krystalle wachsen, indem neue Schichten des Stoffes sich an die schon existierenden Ebenen anlagern. Wegen dieses Vorgangs wird die Form der Krystalle nicht wesentlich von ihren Dimensionen, sondern von den Ecken der Ebenen bestimmt, da diese bei der *parallelen Ausdehnung* der Krystalle unverändert bleiben. Es ist aber durch Verschiebung der Ebenen eines Krystalls immer möglich, ihn auf eine ideale Gestalt zurückzuführen; alsdann erblickt man in

letzterer eine gewisse Symmetrie. Der Grad der Symmetrie wird von der Zahl der Symmetrie-Ebenen bedingt.

Oft wird die Lage der Krystallflächen durch ihren Schnitt mit einigen im Krystall angenommenen *Axen* ausgedrückt, indem diese Axen in bestimmter Beziehung zu den Symmetrie-Ebenen gewählt werden.

Jede Gesamtheit von Krystallformen, die eine gleiche Anzahl von Symmetrie-Ebenen aufweisen können, heisst ein *Krystallsystem*. Es gibt deren sechs: mit neun, mit sieben, mit fünf, mit drei, mit einer, und ganz ohne Symmetrie-Ebenen.

Feste Stoffe, welche nicht krystallisieren, heissen *amorph*.

Eine bestimmte Verbindung kann bisweilen in mehr als einem Krystallsystem krystallisieren; solche Fälle werden gewöhnlich von der Temperatur bedingt.

ZWEITES KAPITEL.

GRUNDGESETZE UBER DIE ZUSAMMENZETZUNG.

---

§ 3. **Das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts.** (Gesetz von Lavoisier). Ein System von Stoffen ändert beim Übergang in ein anderes System sein Gewicht nicht.

Andere Formulierungen. Bei chemischen Einwirkungen wird kein Gewicht verloren oder gewonnen. — Das Gewicht eines stofflichen Systems ist unabhängig von der chemischen *Form*. — Bei chemischen Einwirkungen ist das Gesamtgewicht der Stoffe vor oder nach der *Reaktion* dasselbe.

Bemerkung 1. Dieser Satz wurde von Lavoisier in dogmatischer Weise bei der experimental-chemischen Untersuchung als methodisches Prinzip angewendet. Jedoch wurde er erst nach Lavoisiers Tod, und zwar hauptsächlich infolge seiner Arbeiten als Grundgesetz der chemischen Lehre eingeführt.

Bemerkung 2. Aus dem Gesetze von Lavoisier, in Verbindung mit dem Begriffe Element, lässt sich sofort folgern, dass nicht nur das gesamte System durch Aenderung der chemischen Form sein Gewicht nicht ändert, sondern auch dass *jedes Element* vor und nach der Reaktion in gleicher Menge vorhanden ist.

§ 4. Das Gesetz der konstanten Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung einer Verbindung ist unabhängig von ihrer Bildungsweise.

Andere Formulierung. Eine Verbindung, definiert durch eine bestimmte Gesamtheit von physikalischen und chemischen Eigenschaften, hat eine bestimmte qualitative und quantitative Zusammensetzung.

Beispiel. Alkohol erhält man durch Gährung von Zucker in Wasser. Derselbe Stoff jedoch bildet sich auch bei der Oxydation des Aethans, bei der Einwirkung von Aethyljodid auf eine wässerige Lösung von Kaliumhydroxyd und bei andern Reaktionen. Immer aber ist das Produkt, welches eine Dichte von 0,792 und eine Siedetemperatur von 78° besitzt, in derselben Weise zusammengesetzt: 46 Gramm des Stoffes enthalten 24 Gramm Kohlenstoff, 6 Gramm Wasserstoff und 16 Gramm Sauerstoff.

Bemerkung. Dieses Gesetz wurde im Anfange unsres *rhunderts* von Proust eingeführt.

§ 5. Das Gesetz der multiplen Proportionen.

Wenn zwei Elemente in mehr als einer Verbindung neben einander vorkommen, so stehen die *verschiedenen* Mengen des einen Elements, die neben derselben Menge des anderen Elementes auftreten, in Gewichtsverhältnissen zu einander, die durch *rationale* Zahlen ausdrückbar sind.

Andere Formulierung. Eine bestimmte Menge eines Elementes verbindet sich mit *verschiedenen* Mengen eines zweiten Elementes so, das letztere sich zu einander verhalten wie rationale Zahlen.

Beispiele. In den Verbindungen Methan, Aethan, Aethylen, Acetylen, Benzol sind auf 12 Gramm Kohlenstoff der Reihe nach 4, 3, 2, 1 und 1 Gramm Wasserstoff. In den Stoffen Ammoniak, Chlorammonium, Salpetersäure, Methylamin, Amidobenzol, Nitrotoluol, Stickstoff-Wasserstoffsäure sind auf 14 Gramm Stickstoff der Reihe nach 3, 4, 1, 5, 7, 7 und $^1/_3$ Gramm Wasserstoff vorhanden.

Bemerkung 1. Dieses Gesetz wurde 1802 von Dalton aufgefunden.

Das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts berechtigt uns, nach dem Vorgange Lavoisier's, die chemischen Reaktionen mittels *Gleichungen* auszudrücken, in denen auf der linken Seite des Gleichheitszeichens die Stoffe im Anfangszustande, auf der rechten die Produkte der Reaktion geschrieben stehen.

Z.B. Aetznatron + Salzsäure = Kochsalz + Wasser.

Bemerkung 2. Da einem bestimmten Stoffe eine bestimmte Zusammensetzung zukommt, wird der Stoff oft nach seiner Zusammensetzung benannt. Auch bezeichnet man den Stoff durch ein Symbol, eine *Formel*, welche seine qualitative *und quantitative* Zusammensetzung ausdrückt. In

diesen Formeln treten Buchstaben auf, welche die Elemente und *eine dazu gehörige charakteristische Zahl* vorstellen; Koeffizienten hinter den Buchstaben deuten an, wievielmal diese charakteristische Zahl genommen werden soll. Wie diese Zahlen, die sogenannten *Atomgewichte*, bestimmt sind, wird später erörtert werden.

Der Stoff Kaliumchlorid wird durch die Formel KCl bezeichnet; er enthält ausser 39 Gramm Kalium 35,5 Gramm Chlor. HNO_3 ist Salpetersäure, ein Stoff, der in 63 Gramm 1 Gramm Wasserstoff, 14 Gramm Stickstoff und 48 Gramm Sauerstoff enthält.

Wenn man die an einer Reaktion beteiligten Stoffe in Formeln zu einer Gleichung zusammenstellt, — häufig noch mit einem Koeffizienten multipliziert, — bekommt man eine genaue Uebersicht der Stoffe selbst und der relativen Mengen, in denen sie sich an der Reaktion beteiligen; man bekommt einen genauen Ausdruck für *den qualitativen und quantitativen Verlauf der Reaktion.*

Die Gleichung:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$$

sagt aus, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Salpeter je 101 Gramm Salpeter 98 Gramm Schwefelsäure zur Umsetzung bedürfen, indem sich bei diesem Vorgang 136 Gramm Kaliumhydrosulphat und 63 Gramm Salpetersäure bilden.

Aus der Gleichung:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

lernt man, dass 4 Gramm Wasserstoff sich mit 32 Gramm Sauerstoff zu 36 Gramm Wasser verbinden.

Wenn die Stoffe in gas- oder dampfförmigem Zustand auftreten, hat die Formel noch eine besondere Bedeutung, welche nachher besprochen werden soll. Vergl. § 17 Bem. 3 und § 23.

BEMERKUNG 3. Berzelius war der erste, der Elemente *Buchstaben,* Verbindungen mit Kombinationen von Buch-

staben bezeichnete und letzteren eine quantitative Bedeutung beilegte.

Die charakteristischen, jetzt von fast allen Chemikern mit den Buchstaben verknüpften Zahlen werden erst seit etwa dreissig Jahren benutzt.

Bemerkung 4. Eine chemische Gleichung soll, wie sich aus dem Grundgesetze von Lavoisier und der Definition eines Elementes sofort folgern lässt, auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens dieselben Elemente und von jedem Elemente auf beiden Seiten die gleiche Menge enthalten. Wenn man die Formeln der Stoffe im Anfangs- und Endzustande kennt, bekommt man jedoch nicht immer die richtige Gleichung, indem man die Formeln auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens schreibt. Wasserstoff und Sauerstoff reagieren unter Bildung von Wasser, aber die Gleichung:

$$H_2 + O_2 = H_2O$$ [1]

ist *unrichtig*. In diesem Falle ist sofort klar, was man thun soll; denn wenn man schreibt:

$$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O,$$

so ist man mit dem Lavoisier'schen Gesetze in Uebereinstimmung.

Aber oft ist es nicht so leicht den richtigen Koeffizienten aufzufinden, und man kann dann nur durch eine methodische Untersuchung zu dessen Kenntnis gelangen. Da die Koeffizienten die Gleichung mit dem Lavoisier'schen Gesetze in Uebereinstimmung bringen sollen, dieses Gesetz jedoch nur die Gleichheit zweier Grössen, keineswegs aber die Kenntnis der absoluten Werte vorschreibt, so is klar, dass nur das Verhältnis der Koeffizienten aufgefunden werden muss.

Zur Erläuterung der Methode werden wir sie für einen bestimmten Fall anwenden.

Wenn man Kaliummanganat (K_2MnO_4) in viel Wasser

---

[1]) Wasserstoff und Sauerstoff werden, wie später gezeigt wird, nicht mit *den Symbolen H* und O, sondern mit H_2 und O_2 angedeutet.

einträgt, entstehen Kaliumpermanganat ($KMnO_4$), Mangansuperoxyd (MnO_2) und Kaliumhydroxyd (KOH). Die Gleichung, welche diese Reaktion ausdrückt, soll die Form haben:

$$p\,K_2\,Mn\,O_4 + q\,H_2\,O = x\,K\,Mn\,O_4 + y\,Mn\,O_2 + z\,KOH.$$

Nach der Definition eines Elementes und dem Lavoisier'schen Gesetze sollen nun aber folgende Gleichungen richtig sein:

$$p\,K_2 = (x + z)\,K \quad \text{oder} \quad 2p = x + z \;\ldots\; (a)$$
$$p\,Mn = (x + y)\,Mn \quad " \quad p = x + y \;\ldots\; (b)$$
$$p\,O_4 + q\,O = x\,O_4 + y\,O_2 + zO \quad " \quad 4\,p + q = 4x + 2y + z \;\; (c)$$
$$q\,H_2 = z\,H \quad " \quad 2q = z \;\ldots\ldots\; (d)$$

Wie man sieht, finden wir 5 unbekannte Grössen und nur 4 Beziehungen. Da aber, wie schon gesagt wurde, nur das *Verhältnis* der Koeffizienten gekannt zu werden braucht, ist die Zahl der Gleichungen genügend, und wir sind berechtigt, für eine der Unbekannten irgend einen rationalen Wert willkürlich zu wählen. Führt dann die Rechnung für die anderen Unbekannten zu gebrochenen Zahlen, so ist man berechtigt, dieselben durch Multiplikation mit einem geeigneten Faktor auf ganze Zahlen zu reduzieren. *Irrationale Grössen können gar nicht im Resultate auftreten;* sind doch die Gleichungen notwendig vom ersten Grade, und die Koeffizienten der Unbekannten rational.

Man setze nun: $z = 1$, so ist nach (d) . . . $q = 1/2$.

Durch Kombination von (c) und (b) bekommen wir:

$$-\,q = 2y - z, \text{ also } y = 1/4.$$

Nach (b) und (a) ist $p = z - y$, also $p = 3/4$.

Endlich: nach (a) ist $3/2 = x + 1$, also $x = 1/2$

Multipliziert man jetzt sämtliche Ergebnisse der Rechnung mit 4, und stellt sie in die Reaktionsgleichung ein, so findet man:

$$3\,K_2\,Mn\,O_4 + 2\,H_2\,O = 2\,K\,Mn\,O_4 + Mn\,O_2 + 4\,KOH.$$

Es ist nicht möglich mehr Gleichungen als Unbekannte *zu erhalten;* aber der Fall ist nicht ausgeschlossen, dass

die Zahl der Gleichungen um mehr als eins von derjenigen der Unbekannten differiert. Die Reaktion z.B., bei welcher Kaliumchlorat durch Erhitzen Sauerstoff, Kaliumperchlorat und Chlorkalium bildet:

$$p\,KClO_3 = q\,KCl + r\,KClO_4 + s\,O_2$$

gibt für 4 Unbekannte 2 unabhängige Beziehungen, mit denen also mehr als ein System von Werten bestimmt werden kann. In der That hat der Versuch ergeben, dass die Temperatur bedingt, welches System auftritt. Indes sind die Gleichungen dennoch vom ersten Grade, und ihre Unbekannten haben ganze Zahlen zu Koeffizienten, sodass auch in diesem Falle nur rationale Werte für die Unbekannten erhalten werden können.

Es ist also immer möglich, eine chemische Reaktion durch eine Gleichung mit **ganzen Koeffizienten** *darzustellen.*

Dieser Satz wird nachher in § 23 zu einer wichtigen Anwendung benutzt werden.

Bemerkung 5. Man darf nicht übersehen, dass in der Gleichung die Stoffe nur in den Mengen vorkommen, die sich an der Umwandlung beteiligen. In der Gleichung:

$$3\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O = 2\,KMnO_4 + 4\,KOH + MnO_2$$

tritt nur wenig Wasser auf. Man soll aber nicht meinen, dass diese geringe Wassermenge genügt, um die Umwandlung zu ermöglichen; denn die Gleichung sagt nur aus, dass nach stattgefundener Reaktion — und diese vollzieht sich nur bei Gegenwart von vielem Wasser — die angegebene Wassermenge in eine andere Form sich umgewandelt hat.

Bemerkung 6. Die im Vorhergehenden erläuterte Methode zur Auffindung der richtigen Koeffizienten führt gewöhnlich zum erwünschten Ziele. Oft aber ist es leichter den Chemismus auf eine fiktive Reaktion zurückzuführen, deren Koeffizienten sofort gefunden werden; wenn letztere bekannt sind, ist es nicht schwer die wirkliche Gleichung mit den richtigen Koeffizienten niederzuschreiben.

Betrachten wir wiederum die Einwirkung von Wasser auf

Kaliummanganat. $K_2 Mn O_4$ ist ein Derivat vom Oxyd $Mn O_3$, mit Wasser liefert es $KMnO_4$, ein Derivat von Mn_2O_7 und das Superoxyd MnO_2. Der fiktive Chemismus der Oxyde ist also: Bildung von Mn_2O_7 und $Mn O_2$ aus $Mn O_3$.

Für diese fiktive Reaktion findet man sofort die Gleichung:

$$3\ MnO_3 = Mn_2O_7 + MnO_2.$$

$3\ MnO_3$ aber deuten auf $3\ K_2MnO_4$; Mn_2O_7 auf $2\ KMnO_4$; es bleiben also 4 K übrig, die als 4 KOH auftreten, weshalb man 2 H_2O nehmen soll.

Schliesslich: Man kann die Einwirkung in mehrere Phasen zerlegen; für jede Phase, die eine einfache Reaktion vorstellt, die Gleichung sofort aufschreiben, und gelangt dann durch Summierung zu einer Schlussgleichung, die den Anfang und das Ende der Reaktion ausdrückt.

Man weiss z.B., dass bei der Einwirkung von Kaliumdichromat mit verdünnter Schwefelsäure auf Alkohol, Aldehyd, Kaliumsulphat und Chromsulphat entstehen. Man sagt nun: Schwefelsäure und Kaliumdichromat geben Kaliumsulphat und Chromsäure; Chromsäure spaltet sich in Wasser und Anhydrid; das Anhydrid oxydiert Alkohol unter Bildung von Aldehyd und Wasser und wird selbst zu Chromtrioxyd reduziert. Diese Ueberlegung findet in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck:

$$\begin{aligned} K_2 Cr_2 O_7 + H_2 SO_4 + H_2 O &= K_2 SO_4 + 2 H_2 Cr O_4 \\ 2 H_2 Cr O_4 &= 2 H_2 O + 2 Cr O_3 \\ 2 Cr O_3 &= Cr_2 O_3 + 3 O \\ 3 C_2 H_6 O + 3 O &= 3 C_2 H_4 O + 3 H_2 O \\ Cr_2 O_3 + 3 H_2 SO_4 &= Cr_2 (SO_4)_3 + 3 H_2 O. \end{aligned}$$

Bei Summierung erhält man, indem man auf beiden Seiten die gleichen Glieder auslässt:

$$K_2 Cr_2 O_7 + 4 H_2 SO_4 + 3 C_2 H_6 O =$$
$$= K_2 SO_4 + Cr_2 (SO_4)_3 + 3 C_2 H_4 O + 7 H_2 O.$$

Das Verschwinden so vieler Substanzen hat nicht nur eine mathematische, sondern auch eine chemische Bedeutung. Die *Zerlegung* des gesamten Vorganges in Phasen ist eine

rein intellektuelle Operation, und die Stoffe, welche zwar bei dieser Operation, nicht aber in Wirklichkeit auftreten, sollen sich in der letzten Gleichung nicht vorfinden. Die verschwindenden Glieder sind alle Formeln von Stoffen, deren Existenz zur Verknüpfung der Gleichungen untereinander angenommen wurde, und nur diejenigen Stoffe treten in der letzten Gleichung auf, welche man im Anfange und am Ende der Reaktion beobachten kann.

Probleme. Man versuche die Gleichungen zu finden, durch welche folgende Reaktionen vorgestellt werden.

1. Die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (HNO_3) und Kupfer (Cu) veranlasst die Bildung von Kupfernitrat ($Cu\ (NO_3)_2$), Stickstoffoxyd (NO) und Wasser (H_2O).

2. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure ($H_2\ SO_4$) auf Kupfer (Cu) bilden sich Kupfersulphat ($CuSO_4$), Schwefeldioxyd (SO_2) und Wasser ($H_2\ O$).

3. Oxalsäure ($C_2\ H_2\ O_4$) wird in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure ($H_2\ SO_4$), von Kaliumpermanganat ($KMn\ O_4$) zu Kohlensäure (CO_2) und Wasser ($H_2\ O$) oxydiert, wobei als Nebenprodukte Kaliumsulphat ($K_2\ SO_4$) und Mangansulphat ($Mn\ SO_4$) auftreten.

4. Kaliumdichromat ($K_2\ Cr_2\ O_7$) wird beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure (Cl H) zersetzt, unter Bildung von Chromchlorid ($Cr_2\ Cl_6$), Chlor (Cl_2), Kaliumchlorid (K Cl) und Wasser ($H_2\ O$).

5. Kaliumjodid (K I) wird in neutraler oder alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat ($K\ Mn\ O_4$) zu Kaliumjodat (KIO_3) oxydiert unter Bildung von MnO_2 und KOH.

§ 6. Gesetze der konstanten Proportionen.

Die Elemente verbinden sich mit einander nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, und diese Verhältnisse behalten sie oft bei, wenn sie neben einander in Verbindungen mit anderen Elementen auftreten.

Beispiele. Aethylen ist aus 6 Teilen Kohlenstoff

und 1 Teile Wasserstoff zusammengesetzt. In gleichen Gewichtsverhältnissen treten Kohlenstoff und Wasserstoff in allen Kohlenwasserstoffverbindungen der Aethylenreihe auf, ferner in allen Fettsäuren, Aldehyden und Dihalogenverbindungen des Aethylens; letztere Stoffe enthalten ausserdem noch Sauerstoff, bezw. Halogene.

200 Gramm Quecksilber verbinden sich mit 32 Gramm Schwefel unter Bildung van Quecksilbersulphid. Man findet dieselben Mengen in Quecksilbersulphat, neben 64 Gramm Sauerstoff

39 Teile Kalium bilden durch Verbinding mit 35,5 Teilen Chlor Chlorkalium. Im Kaliumchlorat findet man die gleiche Menge Kalium, verbunden mit der gleichen Menge Chlor und 48 Teilen Sauerstoff.

Im Anschluss an dieses Gesetz soll auch folgende Regel genannt werden:

Das Gewichtsverhältnis zweier mit einem dritten verbundener Elemente wird oft wiedergefunden, wenn sich die zwei Elemente mit einem anderen Elemente verbinden.

Beispiele. 48 Teile Sauerstoff und 14 Teile Stickstoff bilden mit 108 Teilen Silber eine Verbindung; man findet aber auch 48 Teile Sauerstoff und 14 Teile Stickstoff verbunden mit 31,75 T. Kupfer, mit 103 T. Blei, mit 100 T. Quecksilber, mit 32,5 T. Zink, mit 68,5 T. Barium, mit 20 T. Calcium, mit 39 T. Kalium, mit 23 T. Natrium, mit 1 T. Wasserstoff.

32 T. Schwefel und 64 T. Sauerstoff verbinden sich mit 216 T. Silber; man findet aber die gleichen Mengen Schwefel und Sauerstoff verbunden mit 206 T. *Blei, 63,5* T. Kupfer, 200 T. Quecksilber, 65 T. Zink,

137 T. Barium, 40 T. Calcium, 78 T. Kalium, 46 T. Natrium und 2 T. Wasserstoff.

§ 7. **Gesetz von der Aequivalenz der Elemente.** Elemente können einander in vielen Fällen nach einem bestimmten Gewichtsverhältnisse in Verbindungen vertreten. Die Anzahl Gramme des Elementes, welche im Stande sind ein Gramm Wasserstoff zu vertreten, nennt man das *Aequivalent* des Elementes.

Beispiele: 1 Gramm Wasserstoff verbindet sich mit 8 Gramm Sauerstoff. Aber der Wasserstoff kann in seiner Verbindung mit 8 Gramm Sauerstoff vertreten werden von: 23 Gramm Natrium, 39 Gramm Kalium, 20 Gramm Calcium, 68,5 Gramm Baryum, 9 Gramm Aluminium, 32,5 Gramm Zink, 31,75 Gramm Kupfer, 103 Gramm Blei, 100 Gramm Quecksilber.

Bemerkung. Das Aequivalent eines Elementes kann also auch aus seiner Menge bestimmt werden, die sich mit 8 Gramm Sauerstoff verbindet, oder mit der Menge eines anderen Elementes, die mit einem Gramm Wasserstoff eine gesättigte Verbindung bildet.

§ 8. **Zur Erläuterung der Grundgesetze.** Nur die ersten drei der sechs genannten Gesetze sind unabhängige Sätze, die jeder für sich etwas aussagen, was in den vorangegangenen nicht enthalten ist. Die Gesetze der konstanten Proportionen und das Gesetz der Aequivalenz können als spezielle Fälle des Gesetzes der multiplen Proportionen betrachtet werden. Dennoch ist die Formulierung jener speziellen Fälle nützlich: sie lässt die Existenz wichtiger Erscheinungen hervortreten; ohne eine solche Formulierung würde man die wichtigen speziellen Fälle vielleicht übersehen.

Um *auszudrücken* »das eine Element vertritt das

andere in einer Verbindung", benutzt man oft das Wort *substituieren*. Man sagt: Kupferchlorid ist Salzsäure, in der Wasserstoff durch Kupfer substituiert worden ist. Inbezug hierauf ist jedoch zu bemerken, dass die Substitution nicht immer unmittelbar ausführbar ist. Zwar gelingt es ohne Schwierigkeit, im Kupfersulphat das Kupfer durch Zink zu substituieren, indem man nur einen Zinkstab in die Lösung des Kupfersulphats bringt, aber die umgekehrte Substitution geht nicht so leicht von statten, und ist nur mit komplizierteren Mitteln zu erreichen. Unter Umständen jedoch gelingt auch die Substitution mit anderen Mengen der Elemente als mit den sogenannten Aequivalenten. Es ist möglich z.B. von Chlorwasserstoffsäure zu einer Chlorverbindung zu gelangen, die nicht 31,75 Gramm Kupfer an Stelle von 1 Gramm Wasserstoff, sondern die doppelte Menge enthält. Besonders in der organischen Chemie wurde durch diese Sachlage die Bestimmung der Aequivalente sehr erschwert, — denn welche Substitutionsmenge soll *das* Aequivalent heissen? — und die vielfache Substitution machte es auch schwierig, die Stoffe durch allgemeingültige Formeln auszudrücken in einer Zeit, zu der man den Buchstaben die Bedeutung von Aequivalenten beilegte. Die im Folgenden entwickelte atomistische Lehre erspart uns die Mühe über das richtige Aequivalent zu entscheiden, und gibt uns eine Formelschrift, die nicht mit der Unbestimmtheit der ehemals benutzten Bezeichnung behaftet ist. Atomgewicht und Aequivalent stehen zwar in einer gewissen Beziehung zu einander, aber in jedem Stadium der *experimentellen* Chemie existiert für jedes Element

nur ein einziges Atomgewicht, während über das richtige Aequivalent die Meinungen immer verschieden sein können.

§ 9. **Gesetz von Gay Lussac über die Zusammensetzung der Elemente im Gaszustande.** Wenn sich eine gasförmige Verbindung aus gasförmigen Elementen bildet, so steht das Volum einer bestimmten Menge der Verbindung zu den Volumina der zusammensetzenden Elemente in einem durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnis.

Beispiele. *Zwei* Liter gasförmige Salzsäure entstehen durch Vereinigung von *einem* Liter Chlor und *einem* Liter Wasserstoff. *Zwei* Liter Wasserdampf werden in *zwei* Liter Wasserstoff und *ein* Liter Sauerstoff zerlegt und bilden sich aus denselben Mengen. *Zwei* Liter Ammoniakgas liefern bei der Zerlegung *drei* Liter Wasserstoff und *ein* Liter Stickstoff.

Bemerkung 1. Dieses Gesetz ist ein spezieller Fall eines allgemeineren, von Gay Lussac 1808 aufgefundenen Gesetzes, das im Folgenden, in § 11, mitgeteilt werden wird.

Bemerkung 2. Wenn man Stoffe im Gaszustande inbezug auf ihre Volume vergleicht, setzt man immer voraus, dass Druck und Temperatur für alle gleich sind.

DRITTES KAPITEL.

ÜBER DAS VERHALTEN DER GASE.

---

§ 10. **Gesetz von Boyle-Gay Lussac.** Viele Stoffe werden durch Erhitzen oder Druckverminderung in gasförmige Körper verwandelt; viele anderen sind gasförmig bei *normaler* Temperatur und bei *normalem* Drucke, d.h bei 15° C. und 760 mm. Quecksilber. Für die meisten gasförmigen Körper existieren Grenzwerte von Druck und Temperatur, innerhalb deren für eine bestimmte Stoffmenge die Beziehung zwischen Druck, Volum und Temperatur mit grosser Annäherung durch folgende Gleichung geregelt wird:

$$\frac{P\,V}{T} = \frac{P\,V}{273 + t} = C.$$

In dieser Formel ist V das Volum einer bestimmten Menge des Stoffes bei der *absoluten* Temperatur T und P der zugehörige Druck.

Beispiele. 1 Gramm Wasserstoff nimmt bei 0° C. und 760 mm. einen Raum von 11,16 Liter ein; 1 Gramm Chlor einen Raum von 0,324 L.

Bemerkung 1. Dieses Gesetz ist die Vereinigung des Gesetzes von Boyle:

$$P\,V = A \;.\;.\;.\;.\;.\; T \text{ konstant}$$

mit dem Gesetze van Gay Lussac:

$$V_T = V_0 \frac{T}{273} \;.\;.\;.\; P \text{ konstant}$$

oder

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \;.\;.\; P \text{ konstant.}$$

Bemerkung 2. Die Gase werden, so weit sie obengenanntem Gesetze gehorchen, *ideal* genannt. *Dämpfe* kann man als ideale Gase betrachten, wenn sie in ziemlich weiter Entfernung von ihrem Kondensationspunkt sind. Weicht das Verhalten der Gase und Dämpfe beträchtlich vom Boyle-Gay Lussac'schen Gesetz ab, so gehört die nähere Untersuchung ins Gebiet der Physik. In diesem Buche wird nur noch der Fall der sogenannten *abnormen Dampfdichten* betrachtet (Vgl. § 14).

§ 11. **Gesetz von Gay Lussac über Reaktionen von Stoffen im gasförmigen Zustande.** Wenn bei einer Reaktion Stoffe in Gasform auftreten, stehen die Volume zu einander in einem meist einfachen, durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnis.

Beispiele. *Zwei* L. Wasserstoff vereinigen sich mit *einem* L. Sauerstoff zu *zwei* L. Wasserdampf (S. Bemerkung zu § 12). — *Ein* L. Chlor verbindet sich mit *einem* L. Wasserstoff zu *zwei* L. Salzsäure. — *Ein* L. Methan ergibt mit *zwei* L. Sauerstoff *ein* L. Kohlensäuregas und *zwei* L. Wasserdampf. — 1 Gramm Diamant verbindet sich mit 1,9 L. Sauerstoff zu 1,9 L. Kohlensäure.

Bemerkung. Dieses Gesetz ist 1808 von Gay Lussac aus eigenen Untersuchungen hergeleitet, und von Humboldt geprüft worden. Es umfasst das in § 9 gegebene Gesetz.

§ 12. **Dichte von Gasen.** In der Chemie vergleicht man die Dichte eines Gases mit der der *Luft*, oder, wie gewöhnlich, mit der des *Wasserstoffs* von gleicher Temperatur und gleichem Drucke. Das Verhältnis der Gewichte gleicher Volume Gas und Wasserstoff unter gleichen Umständen soll nach dem Gesetze von Boyle-Gay Lussac für alle Temperaturen und Drucke

dasselbe sein. Wenn man für ein bestimmtes Gewicht eines Gases bei bestimmtem Drucke und bestimmter Temperatur das Volum kennt, kann man mit Hülfe des Gesetzes von Boyle-Gay Lussac das Gewicht von 1 L. der Substanz im Gaszustande bei 0° und 760 mm. berechnen. Dieses Gewicht, in Grammen ausgedrückt, dividiert durch 0,0896 Gramm (das Gewicht von 1 L. Wasserstoff bei 0° und 760 mm.), ergibt die *Gasdichte* des Stoffes.

Bemerkung 1. Das Gewicht eines Stoffes im Gaszustande bei 0° und 760 mm. ist oft nur eine *mathematische Fiktion*, und zwar für diejenigen Stoffe, deren Maximaldampfdruck bei 0° geringer ist als 760 mm. Wenn man sagt: ein L. Wasserdampf von 0° und 760 mm. hat ein Gewicht von 0,8 Gramm, so ist diese Behauptung eine Fiktion, denn Wasserdampf hat bei 0° einen Dampfdruck von 4 mm. Das Gewicht *würde* jedoch 0,8 Gramm sein, wenn Wasserdampf bei 0° zusammengedrückt werden könnte, ohne dass er kondensierte, bis auf den Druck von 760 mm., und bei dieser Kompression dem Boyle'schen Gesetze gehorchte. Man benutzt diese Fiktion, weil sie uns in den Stand setzt, alle Gase und Dämpfe sofort mit Wasserstoff zu vergleichen, da von diesem Gase das Gewicht eines Liters bei 0° und 760 mm. genau bestimmt ist, und man so leicht zur Dampfdichte gelangt.

Bemerkung 2. Das spezifische Volum eines Gases ist das Volum von 1 Gramm des Gases bei 0° und 760 mm., ausgedrückt in Litern. Für Wasserstoff z.B. ist diese Grösse $\frac{1}{0,0896}$ L. = 11,16 L.

Bemerkung 3. Die Kenntnis der Gasdichte ist für die Chemie von der äussersten Wichtigkeit, nicht nur weil dieselbe eine Eigenschaft des Stoffes ist, sondern auch weil es sich gezeigt hat, dass Beziehungen existieren zwischen

den Gasdichten der Stoffe und den Gewichtsmengen, welche bei den Wechselwirkungen auftreten; auch Beziehungen zwischen den Dampfdichten und den Gesetzen der Zusammensetzung sind vorhanden, und ihren schönsten Ausdruck finden sie in der atomistischen Theorie, die bald betrachtet werden wird (S. § 14 fgg.).

§ 13. **Einige Methoden zur Bestimmung der Gasdichte.** *Allgemeines Prinzip.* Um die Gasdichte eines Stoffes zu berechnen, muss man — indem das Gewicht von 1 L. Wasserstoff bei 0° und 760 mm. als bekannt vorausgesetzt wird — kennen: die benutzte Gewichtsmenge des Stoffes, sein Volum im Gaszustande, Druck und Temperatur, bei denen das Volum gemessen wurde. Aus diesen Grössen kann man das Gewicht von 1 L. bei 0° und 760 mm. berechnen. Es bildet dieses Prinzip die Grundlage folgender Methoden.

a. Methode von Regnault. Man wägt einen Glaskolben, dessen Inhalt genau bekannt ist, erst luftleer und dann mit dem Gase gefüllt, bei der Temperatur und dem Drucke der Umgebung. Diese Methode ist vorzüglich geeignet für Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, und gibt sehr genaue Resultate.

b. Methode von Dumas. Sie wird vielfach für Flüssigkeiten benutzt, deren Siedepunkt nicht hoch ist. In einen Glaskolben von bekanntem Gewicht und Inhalt bringt man eine kleine Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit, erhitzt ihn in einem Bade, dessen Temperatur mehrere Grade über dem Siedepunkt des Körpers liegt. Die Flüssigkeit gerät ins Sieden, der Dampf entweicht aus dem schmalen Halse und treibt die Luft aus. Schliesslich ist der Kolben

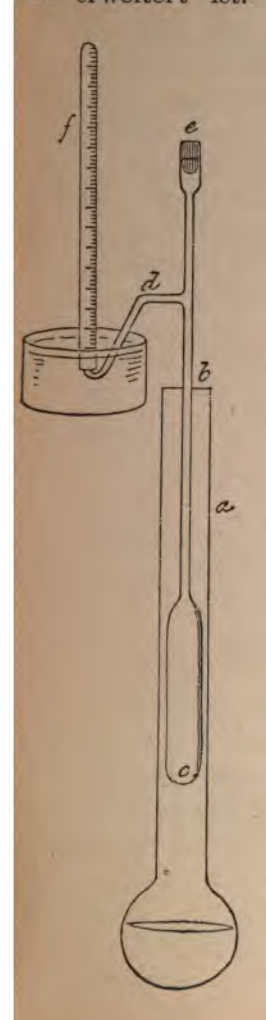
mit dem Dampfe von der Temperatur des Bades und vom Atmosphärendruck gefüllt. Man schmilzt den Hals zu, entfernt den Kolben aus dem Bade und wägt ihn wiederum.

Bemerkung 1. Mit einiger Abänderung lässt sich diese Methode auch bei sehr hohen Temperaturen anwenden, indem man nämlich den Glaskolben durch einen Kolben von Porzellan ersetzt. Dem Dumas'schen Verfahren haftet der Nachteil an, dass Flüssigkeiten oft mit kleinen Mengen Substanz von höherem Siedepunkt vermischt sind, sodass in Endzustande die Verunreinigung von wichtiger Bedeutung sein kann.

c. Methode von Gay Lussac, abgeändert von Hofmann. Sie wird für Flüssigkeiten von niedrigem Siedepunkt benutzt. Ein Fläschchen, erst leer gewogen, dann mit Flüssigkeit gefüllt, zugeschmolzen und wieder gewogen, wird in den leeren Raum eines graduierten Barometers gebracht. Letzteres ist von einem Mantel umgeben, in den der Dampf einer kochenden Flüssigkeit geleitet wird. Dadurch wird der Stoff in Dampf verwandelt, das Fläschchen zersprengt und das Quecksilber nach unten gedrängt. Man liest darauf das Volum an der Teilung der Röhre ab; der Druck des Dampfes ist der Atmosphärendruck minus der Quecksilbersäule, die in der Röhre verblieb; das Gewicht war schon bestimmt, und die Temperatur ist die des Dampfes im Mantel.

d. Methode von Victor Meyer (Luftverdrängungsverfahren). Bei dieser Methode wird das Volum des Dampfes nicht unmittelbar gemessen, sondern man bestimmt das Volum der vom Dampfe verdrängten [illegible] Luft.

Eine lange gläserne Röhre ec ist am oberen Ende mit einem Seitenstück d versehen, indem der untere Teil erweitert ist. Der Mantel a, der die Röhre grösstenteils umgibt, enthält eine Flüssigkeit, deren Dampf beim Kochen das Stück c auf eine konstante Temperatur erhitzt. Die Öffnung e ist mit einem Stopfen verschlossen, indem d in eine mit Wasser gefüllte Wanne ausmündet, in welcher sich die graduierte und mit Wasser gefüllte Röhre f befindet. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen; der Dampf umspült die Röhre c, die Luft in derselben dehnt sich und entweicht durch d, bis die Ausdehnung aufhört. Alsdann bringt man die Öffnung von d unter die Röhre f und lässt schnell nach Lüftung des Stopfens, durch e ein Fläschchen in die Röhre hineingleiten, welches mit einer bestimmten Menge der Substanz, deren Gasdichte man kennen lernen wil, gefüllt ist; den Stopfen bringt man sofort in seine frühere Lage. Die Substanz vergast nun im untern Teile des Apparates und



verdrängt ein dem Dampfvolum entsprechendes Volum Luft; diese Luftmenge entweicht durch das Verbindungsrohr *d* nach *f*. Nach beendeter Vergasung der Substanz hört das Entweichen von Luftblasen auf. Da das Gas ein gleiches Volum Luft verdrängt hat, so ist das Volum der Luft in *f* gerade so gross wie das Volum des Dampfes, wenn dieser sich beim atmosphärischen Drucke bis zur Zimmertemperatur abkühlen liesse. Beim Versuche selbst also wird das Gasvolum auf Atmosphärendruck und Zimmertemperatur reduziert. Das Luftvolum wird jetzt in geeigneter Weise gemessen, Druck und Temperatur beobachtet und ersterer um den Dampfdruck des Wassers bei der Beobachtungstemperatur vermindert. Nachdem in dieser Weise Gewicht, Druck, Temperatur und Volum bestimmt worden sind, kann man das Gewicht eines Liters des Dampfes bei 0° und 760 mm. leicht berechnen.

Beispiel. Bei einer Gasdichtebestimmung nach dem Meyer'schen Verfahren sei 0,184 Gramm einer Flüssigkeit vergast und am Ende 37,5 cc. feuchte Luft erhalten worden. Der Barometerstand sei 752 mm., die Zimmertemperatur 14° C.

Wie gross ist die Gasdichte der Substanz?

Der Gesamtdruck von Luft und Wasserdampf ist also auch 752 mm. Weil aber der Dampfdruck des Wassers bei 14° 12 mm. ist, so übt die Luft einen Druck von 740 mm. aus. Bei 0° und 760 mm. ist demnach das Luftvolum

$$37{,}5 \times \frac{740}{760} \times \frac{273}{273 + 12} = 35 \text{ cc},$$

1 eben so gross ist das Volum von 0,184 Gramm

der vergasten Substanz bei 0° und 760 mm. Ein Liter jener Substanz hat also bei 0° und 760 mm. das Gewicht

$$1000 \times \frac{0,184}{35} \text{ Gramm} = 5,3 \text{ Gramm.}$$

Die Gasdichte ist daher $\frac{5,3}{0,0896} = 59$.

Bemerkung 2. Wenn man die Gasdichte nur mit annähernder Genauigkeit kennen lernen will, benutzt man gewöhnlich das Victor Meyer'sche Verfahren; in den meisten Fällen ist für chemische Zwecke eine annähernde Bestimmung der Gasdichte ausreichend.

Wie aus der Beschreibung erhellt, braucht man bei diesem Verfahren die Temperatur des Bades nicht zu kennen, wenn man gewiss ist, dass sie zur vollständigen Vergasung der untersuchten Substanz ausreicht. Ist die Röhre *ec* aus geeignetem Material angefertigt, so kann die Methode auch bei sehr hohen Temperaturen angewendet werden.

§ 14. **Abnorme Gasdichten.** Die meisten Gase und Dämpfe sind so beschaffen, dass das Volum einer bestimmten Gewichtsmenge bei beliebigen Temperaturen und Drucken gemessen werden kann, und nach der üblichen Reduktion auf 0° und 760 mm. für dieselbe Substanz immer denselben Wert aufweist. Es kommt also einem Stoffe eine einzige Gasdichte zu, unabhängig von Temperatur oder Druck, denen die Substanz beim Versuche ausgesetzt war. Diese Regel gilt für alle Stoffe, die innerhalb gewisser Grenzen von Temperatur und Druck dem Gesetze von Boyle-Gay Lussac gehorchen.

Es gibt jedoch einige Körper, wie Stickstoffperoxyd und Essigsäure, die sich anders verhalten; ihre Gas-

dichte ist von der angewandten Temperatur, bezw. dem Druck abhängig. Für solche Substanzen existiert ein Maximalwert der Gasdichte bei niedriger Temperatur, ein Minimalwert bei höherer, der sich bei weiterer Temperatursteigerung nicht mehr ändert. Letzterer konstanter Wert wird für Essigsäure und ähnliche Stoffe als richtig angenommen. Die Dichte einzelner Gase ist innerhalb eines ausgedehnten Temperaturgebietes konstant, nimmt aber bei noch höheren Temperaturen ab. Ein solches Gas ist das Chlor. Bemerkenswert ist das Verhalten des Schwefels, dessen Gasdichte bei 464⁰ etwa viermal grösser ist als bei 1100⁰, und von 1100⁰ bis 1700⁰ sich nicht mehr ändert.

Die soeben besprochenen Abweichungen nennt mann *abnorme Gasdichten.* Eine Erklärung dieses Verhaltens wird im Folgenden gegeben werden (S. § 17, Bem. 5. Vergl. aber auch § 21, Bem. 3).

§ 15. **Vorstellung über die Natur der gasförmigen Körper. Molekeln. Atome.** Die Physik und auch die Chemie benutzt folgende Vorstellung: ein Gas besteht aus einer grossen Anzahl geradlinig sich durch den Raum bewegender, zusammengesetzter Körperchen. Ein jedes dieser Körperchen, *Molekeln* genannt, hat dieselbe chemische Zusammensetzung wie die Gesamtmasse der Substanz Ist letztere eine Verbindung, so besteht die Molekel aus heterogenen Teilen, deren jeder nur aus einem Elemente besteht. Diese Teile nennt man *Atome*; sie sind nach unsrer jetzigen Kenntnis der chemischen Vorgänge in chemischer oder physikalischer Hinsicht nicht weiter teilbar. Die Molekel der gasförmigen Elemente kann ebenfalls aus

Atomen bestehen, welche dann aber einander gleich sind. Das von den Molekeln selbst eingenommene Volum ist klein, im Vergleich zu dem Raume, in welchem sie sich bewegen.

BEMERKUNG 1. Die Theorie von der Konstitution der Flüssigkeiten ist noch nicht soweit ausgebildet, wie die der Gase. Am wenigsten jedoch ist die Molekulartheorie fester Körper bearbeitet worden.

BEMERKUNG 2. Schon von Demokritos (ungefähr 400 J. v. Chr.) wurde die Existenz von Atomen angenommen. In der modernen Chemie verdankt man die Trennung der Begriffe Atom, Molekel und Aequivalent hauptsächlich den Bemühungen Laurents, der in der Mitte dieses Jahrhunderts arbeitete.

§ 16. **Hypothese von Avogadro.** In gleichen Volumen verschiedener Gase ist bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl Molekeln.

BEMERKUNG 1. Diese Hypothese wurde 1811 von Avogadro und 1814 von Ampère ausgesprochen, aber erst in der zweiten Hälfte des Jahrhunderts von vielen Chemikern als die Grundlage eines Systemes anerkannt.

§ 17. **Folgerungen aus der Avogadro'schen Hypothese.**
a. Molekulargewicht. Das Gewichtsverhältnis zweier gleichen Volumina verschiedener Gase, bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur betrachtet, ist das Gewichtsverhältnis zwischen einer Molekel der einen und einer Molekel der anderen Substanz. Setzt man das Gewicht einer Molekel *Wasserstoff* auf 2, so heisst das Gewicht einer Molekel für andere Gase ihr *Molekulargewicht.*

Das Molekulargewicht ist also eine *Verhältniszahl,* die das Verhältnis ausdrückt zwischen dem Gewichte

der Molekel einer Substanz im Gaszustande und demjenigen einer halben Molekel Wasserstoff. Man kann aber *auch* das Molekulargewicht einer Substanz definieren als den doppelten Quotienten von dem Gewichte eines Liters der Substanz im Gaszustande bei 0⁰ und 760 mm., dividiert durch 0,0896 Gramm.

Kurz gesagt: Das Molekulargewicht einer Substanz ist ihre doppelte Gasdichte. (Vgl. § 12).

BEMERKUNG 1. Die unbenannte Zahl 2 für das Molekulargewicht von Wasserstoff ist nicht eine experimentell aufgefundene, sondern eine konventionell *angenommene*; daher sind alle Molekulargewichte, welche die Chemie benutzt, nur *Verhältniszahlen*. Die Bestimmung der *absoluten* Molekulargrösse gehört zur Physik; die Chemie braucht für die Untersuchung ihrer Probleme nur die *Verhältniszahlen*.

BEMERKUNG 2. Nur für diejenigen Substanzen kann das Molekulargewicht unmittelbar bestimmt werden, welche sich ohne Zersetzung vergasen lassen. Vgl. § 21, Bem. 3.

BEMERKUNG 3. Aus dem Molekulargewicht eines Stoffes ergibt sich sofort das Gewicht eines Liters der Substanz in Gasform; dasselbe ist die Hälfte des Molekulargewichtes, multipliziert mit 0,0896 Gramm.

BEMERKUNG 4. Die *molekulare Menge* einer Substanz ist die Anzahl Gramme derselben, welche eben soviel Einheiten enthält als das Molekulargewicht.

Häufig nennt man jene Anzahl auch eine *Grammmolekel* der Substanz.

BEMERKUNG 5. *Erklärung der Existenz abnormer Gasdichten.* Substanzen, deren Gasdichte sich mit der Temperatur ändert, ändern auch ihr Molekulargewicht. Dies lässt sich daraus erklären, dass die Molekeln bei niedriger Temperatur aus komplizierteren Gebilden bestehen als bei höherer Temperatur, und bei Temperaturerhöhung in einfachere *zerfallen.* Diese Deutung der Erscheinung wird

von der Thatsache gestützt, dass für Stoffe mit abnormer Gasdichte die spezifische Wärme sehr gross und veränderlich ist; die zugeführte Wärmemenge dient nur teilweise zur Erhöhung der Temperatur; der andere Teil wird benutzt, die komplizierten Molekulargebilde in einfache zu zerlegen.

§ 18.

b. Atomgewicht. Theoretische und experimentelle Definition. Das Atomgewicht eines Elementes ist das Gewicht von einem Atom jenes Elementes im Verhältnis zu einer halben Molekel oder einem Atom Wasserstoff.

BEMERKUNG 1. Auch ein Atomgewicht ist also nur eine Verhältniszahl, *eine relative Grösse.*

BEMERKUNG 2. In der Tabelle am Ende dieses Buches ist aus speziellen Ueberlegungen nicht das Atom Wasserstoff, sondern der sechzehnte Teil eines Atoms Sauerstoff, als Einheit der Atomgewichte angenommen worden. Daher findet man dort das Atomgewicht von Wasserstoff mit dem Werte 1.007 angegeben. Wenn man aber sämtliche Atomgewichte durch 1.007 dividiert, so bekommt man sie alle in ihrem Verhältnis zu einem Atom Wasserstoff.

Das Atomgewicht eines Elementes ist *der grösste gemeinschaftliche Divisor* der *verschiedenen Mengen* jenes Elementes, welche auftreten in den *molekularen Mengen seiner Verbindungen.*

Beispiele:

I. Verbindungen von Sauerstoff.

Namen.	Molekul. Menge.	Sauerstoffgehalt.
Sauerstoff	32	32
Wasser	18	16
Kohlenoxyd	28	16
Kohlendioxyd	44	32
Schweflige Säure	64	32

Namen.	Molekul. Menge.	Sauerstoffgehalt.
Schwefeltrioxyd	80	48
Salpetersäure	63	48
Arsentrioxyd	396	96

Grösster gemeinschaftlicher Divisor = 16 = Atomgewicht von Sauerstoff.

II. Verbindungen von Chlor.

Chlor	71	71
Salzsäure	36,5	35,5
Methylchlorid	50,5	35,5
Aethylendichlorid	99	71
Chloroform	119,5	106,5
Tetrachlorkohlenstoff	154	142

Grösster gemeinschaftlicher Divisor = 35,5 = Atomgewicht von Chlor.

Bemerkung 3. Die Existenz eines grössten gemeinschaftlichen Divisors ist in Uebereinstimmung mit dem Gesetze der multiplen Proportionen, lässt sich jedoch daraus nicht folgern. Wenn die molekularen Mengen verschiedener Verbindungen von Elementen A und B alle gleiche Mengen von A enthielten, alsdann sollte das Gesetz der multiplen Proportionen die Existenz eines grössten gemeinschaftlichen Divisors für die Mengen von B bedingen. Jene Bedingung aber ist in diesem Gesetze nicht enthalten. Die Existenz des grössten gemeinschaftlichen Divisors, welche die wesentliche Grundlage der Atomgewichte bildet, ist eine Thatsache, die sich aus keinem der früher mitgeteilten Gesetze herleiten lässt, sondern ein neues, der Erfahrung entnommenes Faktum.

Es ist klar, dass man das Atomgewicht eines Elementes verändern muss, wenn man neue Verbindungen desselben findet, deren Analyse zur Annahme eines anderen grössten *gemeinschaftlichen* Divisors führt.

BEMERKUNG 4. Im Folgenden werden wir noch andere Methoden zur Bestimmung der Atomgewichte betrachten. Es wird aber bei diesen die Richtigkeit der Avogadro'schen Hypothese vorausgesetzt, sodass die durch dieselben erzielten Ergebnisse im allgemeinen ein nach der vorhin beschriebenen Methode bestimmtes Atomgewicht keineswegs zu nichte machen. Nur wenn die Anzahl der flüchtigen Verbindungen eines Elementes gering ist, kann man dem grössten gemeinschaftlichen Divisor nicht viel Wichtigkeit beimessen, und sind zur Bestimmung und Kritik des Atomgewichtes andere Methoden erforderlich.

BEMERKUNG 5. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der molekularen Menge ist es nicht notwendig eben diese Menge zu analysieren. Man berechnet die Zahlen aus der bekannten prozentischen Zusammensetzung der Substanz und aus der Gasdichte.

BEMERKUNG 6. Der hier besprochene grösste gemeinschaftliche Divisor ist eine Zahl, deren Genauigkeit von der der Molekulargewichte und also auch von der der Gasdichten bedingt wird. Letztere jedoch ist eben nicht sehr gross; aber aus dem grössten gemeinschaftlichen Divisor ergibt sich die *Ordnung* der gesuchten Zahl, und mit Hülfe dieser Ordnung können wir die Zahl genau bestimmen, da sie uns in den Stand setzt aus einer grossen Anzahl möglicher Werte zu wählen, die sämtlich mit grosser Genauigkeit bestimmt werden können. Wenn die Analyse von reiner Salzsäure ergibt, dass die Substanz auf 1 Gramm Wasserstoff 35,46 Gramm Chlor enthält, indem das Molekulargewicht ungefähr 36,5 ist, kann das Atomgewicht nur entweder 35,46 oder ein rationaler Bruchteil dieser Grösse sein. Der grösste gemeinschaftliche Divisor jedoch ist von der Ordnung 35,5, und es ergibt sich daraus sofort, dass das genaue Atomgewicht 35,46 ist.

BEMERKUNG 7. Auch das Molekulargewicht ergibt sich

aus der Gasdichte nur mit annähernder Richtigkeit. Auch in diesem Falle korrigiert man mit Hülfe der analytischen Daten, wie nachher mitgeteilt werden soll. Vgl. § 21.

§ 19.

c. Atomenzahl in der Molekel. Wenn von einer Verbindung bekannt sind: die qualitative und die quantitative Zusammensetzung, die molekulare Menge und die Atomgewichte der Elemente, lässt sich die Atomenzahl einer Molekel leicht bestimmen. Dazu dividiert man nur die Menge, mit welcher jedes Element in der molekularen Menge der Verbindung auftritt, durch das Atomgewicht des Elementes.

Beispiele. Die molekulare Menge von Aethylalkohol ist 46 Gramm; diese 46 Gramme enthalten 24 Gramm Kohlenstoff, 6 Gr. Wasserstoff und 16 Gr. Sauerstoff. Die Atomgewichte von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind: 12, 1 und 16. Die Molekel Aethylalkohol enthält also: 2 Atome Kohlenstoff, 6 Atome Wasserstoff und ein einziges Atom Sauerstoff.

Die molekulare Menge von Sauerstoff ist 32. In der Molekel Sauerstoff befinden sich also 2 Atome.

Die molekulare Menge von Phosphor ist 124. Das Atomgewicht ist 31, die Atomenzahl der Molekel also 4.

Bemerkung. Gewisse Reaktionen führen zur Bestimmung der Atomenzahl in der Molekel, ohne dass man die molekulare Menge untersucht oder die Atomgewichte kennt.

1 L. Chlor und 1 L. Wasserstoff vereinigen sich unter Bildung von 2 L. Salzsäuregas. Wenn Chlor und Wasserstoff beide einatomige Gase wären, so würde nach beendigter Reaktion die Gesamtzahl der Molekeln nur die Hälfte der Anzahl im Anfangszustande sein, und somit wäre auch — nach der Avogadro'schen Regel — das Volumen der Salzre die Hälfte des Gesamtvolumens der reagierenden Gase.

Nimmt man jedoch an, dass Chlor und Wasserstoff, sowie auch Salzsäure je aus zweiatomigen Molekeln bestehen, so kann die Anzahl der Molekeln, und also auch das Volum von der Reaktion nicht beeinflusst werden. In der That nimmt man bei der erwähnten Reaktion keine Kontraktion des Volums wahr.

Man kann auch sagen: der Liter Wasserstoff nimmt nach der Reaktion einen Raum von zwei Litern ein; also ist jede Molekel in zwei Hälften zerfallen.

Auf dieselbe Weise kann man die Bildung von 2 L. Wasserdampf aus 2 L. Wasserstoff und 1 L. Sauerstoff betrachten, auch die Zerlegung von 2 L. Ammoniakgas in 1 L. Stickstoff und 3 L. Wasserstoff.

Aus diesen Thatsachen kann man schliessen, dass Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff nicht ein-atomig, sondern wenigstens zwei-atomig sind. Dennoch führen dergleichen Betrachtungen nicht zu sicheren Schlüssen; denn Theorie und Wahrnehmung könnten auch übereinstimmen, wenn die Atomenzahl der Molekel grösser als zwei wäre. Es ist daher besser, das Problem mit Hülfe der molekularen Mengen und der Atomgewichte zu lösen.

§ 20.

d. Atomenzahl in der Molekel der Elemente. Mehrere Elemente sind im Gaszustande zwei-atomig, z.B.: Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor: N_2, H_2, O_2, Cl_2.

Phosphordampf ist bis 1040° P_4, bei noch höherer Temperatur zerfallen die Molekeln teilweise in P_2. Schwefeldampf ist beim Siedepunkte des Schwefels S_8, die Molekeln zerfallen bei höherer Temperatur in Molekeln S_2, welche auch bei den höchsten Temperaturen beständig sind. Ein-atomig sind: Kalium, Natrium, Zink, Cadmium und Quecksilber: K, Na,

Zn, Cd, Hg [1]). Die Dampfdichte der vier erstgenannten ein-atomigen Elemente ist bei sehr hoher Temperatur bestimmt, und ihr Atomgewicht ist nicht aus der molekularen Menge der Verbindungen hergeleitet, sondern auf anderem Wege gefunden worden.

Die Dampfdichte des Quecksilbers ist 100, und also die molekulare Menge 200. Die flüchtigen Verbindungen jenes Elementes, welche untersucht worden sind, enthalten alle 200 Gramm des Elementes in der molekularen Menge. Die Anzahl jener Verbindungen ist jedoch nicht gross, und man könnte Zweifel hegen, ob Quecksilber in der That ein-atomig sei. Man hat aber aus der spezifischen Wärme des festen Quecksilbers ebenfalls das Atomgewicht 200 hergeleitet (Vgl. § 24), und die Versuche Kundt's über die Schallgeschwindigkeit im Quecksilberdampfe haben ergeben, dass der sogenannte Faktor von Laplace für jenen Dampf 1,67 beträgt: dieser Wert nun kommt nach der kinetischen Theorie der Gase jenem Faktor für ein-atomige Gase zu.

§ 21.

e. Herleitung der Molekularformel einer Substanz. Die Molekularformel einer Substanz drückt in einer gewissen Zeichenschrift ihre qualitative und quantitative Zusammensetzung aus, sowie die Zahl der Atome, welche im gasförmigen Zustand sich in der Molekel vorfinden.

Schon im Vorhergehenden ist diese Zeichenschrift benutzt worden. Die Elemente werden durch Buchstaben bezeichnet, und jedes Symbol vertritt nicht

---

[1]) Vielleicht ist auch das neuerdings entdeckte Argon zu den ein-atomigen Elementen zu zählen.

nur ein Element, sondern auch dessen Atomgewicht. Überdies gibt die Formel die Gasdichte an, denn dieselbe ist die halbe Summe der Gewichte der Atome.

Die Substanz H_2SO_4 z. B. enthält auf 2 Gramm Wasserstoff 32 Gramm Schwefel und 64 Gramm Sauerstoff; ihre Gas- oder Dampfdichte ist 49.

Wir werden die Herleitung der Molekularformel aus den experimentellen Daten durch ein Beispiel erläutern.

Die Elementaranalyse von Essigsäure hat ergeben, dass 100 Teile jener Substanz 39,9 T. Kohlenstoff, 6,7 T. Wasserstoff und somit 53,4 T. Sauerstoff enthalten. Die Atomgewichte sind: C = 12, H = 1, O = 16. Für die Dampfdichte wurde der Wert 30,5 gefunden.

Aus der letzten Thatsache erschliesst man sofort, dass das Molekulargewicht ungefähr 61 beträgt.

Mit Hülfe der Atomgewichte wird die Bezeichnung der Zusammensetzung in folgender Weise ermittelt.

Die Formel soll die Form $C_p H_q O_r$ haben, also enthält die Substanz 12 p T. Kohlenstoff, q T. Wasserstoff und 16 r Teile Sauerstoff. Die Mengen stehen aber im Verhältnis 39,9 : 6,7 : 53,4 — und also bezeichnet die Formel $C_{\frac{39,9}{12}} H_{6,7} O_{\frac{53,4}{16}}$ das Ergebnis der Analyse. Hieraus gelangt man zu den Formeln $C_{3,325} H_{6,7} O_{3,337}$ und $CH_{2,015} O_{1,004}$. Letztere Formel darf man abrunden zu CH_2O.

In der Formel CH_2O sind die Resultate der Analyse genau ausgedrückt; doch is nicht dadurch allein ihre Richtigkeit verbürgt, denn auch die Formel $C_x H_{2x} O_x$ würde sich der Analyse genau anschliessen; man weiss also jetzt nichts mehr, als dass der Substanz eine Formel von der Gestalt $C_x H_{2x} O_x$ zukommt.

Eine Substanz nun von jener Formel hat eine Gas-

dichte 15x. Für die Gasdichte wurde aber durch das Experiment der Wert 30,5 gefunden, also ist x = 2 und die Formel von Essigsäure $C_2H_4O_2$.

Dieses Beispiel erläutert, was § 18, Bem. 6 gesagt, dass man die Gasdichte nur annäherend zu bestimmen braucht. Man bedarf einen Wert, der entscheiden lässt, mit welchem Faktor die einfachste Formel, in diesem Falle CH_2O zu multiplizieren ist.

Also um aus den experimentellen Daten zur Molekularformel zu gelangen, soll man folgenderweise verfahren: man dividiert die Prozentenzahl für jedes Element durch das zugehörige Atomgewicht; die so erhaltenen Quotienten ersetzt man durch abgerundete ganze Zahlen; die scheinbare Gasdichte der so erhaltenen *einfachsten Formel* dividiert man in die experimentell bestimmte Gasdichte; mit dem zu einer ganzen Zahl abgerundeten Quotienten multipliziert man die einfachste Formel.

Probleme. Man versuche folgende Probleme zu lösen.

1. Eine organische Substanz hat folgende Zusammensetzung:

C = 51,9
H = 13,1
also O = 35

Für die Gasdichte ergab sich der Wert 22,7. Welche Molekularformel hat die Substanz?

2. Ein Kohlenwasserstoff enthält

an C: 92 Prozente
» H: 7,7 »

Die Gasdichte ist 38,8.

n bestimme die Molekularformel.

3. Eine Substanz enthält in 100 Teilen:

73,8 T. C,
8,7 T. H,
17,1 T. N.

Die Gasdichte ist 80,2.
Man bestimme die Molekularformel.

Bemerkung 1. Wenn man die molekulare Menge noch auf andrem Wege als aus der Gasdichte bestimmen kann, ist es ebenfalls möglich zu einer Molekularformel zu gelangen.

Die Molekularformel bezeichnet also die Ergebnisse der Analyse und die Gasdichte, überdies die Atomenzahl eines jeden Elementes in der Molekel, nicht aber die Art der Gruppierung der Atome. Und doch soll man die Gruppierung bezeichnen können, wenn zwei Stoffe verschieden sind und dennoch dieselbe Molekularformel haben. In der That tritt dieser Fall, *Isomerie* genannt, in der organischen Chemie häufig ein. Auch setzt die Vorstellung einer bestimmten Gruppierung der Atome in der Molekel uns in den Stand das Verhalten der Substanz bei mehreren Reaktionen auszudrücken.

Eine Formel, in welcher die Gruppierung der Atome bezeichnet ist, nennt man gewöhnlich eine *Konstitutionsformel*; man könnte sie auch eine *Gruppenformel* nennen, und wiewohl man dergleichen Formeln keinen zu grossen Wert beilegen soll, — denn nicht alle Reaktionen der Substanz führen zum selben Schlusse hinsichtlich der Gruppierung, und welche Reaktion soll über *die* Konstitution entscheiden? — in der chemischen Praxis ist der Nutzen solcher Formeln sehr gross, da sie jedenfalls mehrere Beziehungen der Substanzen *unter* einander zum Ausdruck bringen.

Beispiele. Isomer sind z. B. Aethylalkohol und Dimethylaether, deren Molekularformel C_2H_6O ist. Der erstere Stoff jedoch wird von Natrium angegriffen unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung einer Substanz, Natriumaethylat, deren Zusammensetzung sich ergibt aus der Formel C_2H_5ONa. Der Dimethylaether aber hat keine Einwirkung auf Natrium. Gibt man dem Alkohol die Gruppenformel $(C_2H_5)OH$, dem Aether hingegen die Gruppenformel $(CH_3)_2O$, so hat man den beschriebenen chemischen Unterschied beider Körper bezeichnet, denn nach diesen Formeln existiert eine Analogie zwischen Alkohol $(C_2H_5)OH$ und Wasser HOH, welche die Reaktion mit Natrium natürlich erscheinen lässt, während man jene Analogie in der Gruppenformel $(CH_3)_2O$ nicht finden kann.

Isomer sind auch Essigsäure und Methylformiat, welche $C_2H_4O_2$ zur Molekularformel haben. In der Essigsäure nun kann man durch Einwirkung von Natron ein Wasserstoffatom durch Natrium substituieren lassen; Methylformiat jedoch ist zu solcher Substitution nicht geeignet; es wird aber beim Kochen mit Natron zersetzt und umgewandelt in Methylalkohol und Natriumformiat. Dieser Unterschied im Verhalten zu Natron findet seinen Ausdruck in den Formeln $C_2H_3O.OH$ für Essigsäure und $HCO.O.CH_3$ für Methylformiat.

Die Zerlegung in Gruppen wird noch weiter durchgeführt, und man bezeichnet z. B. Aethylalkohol durch

$$\begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ C=H_2 \\ \quad\diagdown OH \end{array} \quad \text{und Essigsäure duch} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=O. \\ \quad\diagdown OH \end{array}$$

Die Bedeutung der Striche in jenen Formeln wird im Folgenden erläutert werden. (S. § 22).

Bei den oben besprochenen Substanzen genügt es die Gruppen zu bezeichnen; in manchen Fällen aber reicht diese Schreibweise nicht aus, um den Unterschied der Isomere auszudrücken, und sieht man sich gezwungen, auch die Stellung der Gruppen in ihrer wechselseitigen Beziehung genau zu bestimmen und die Molekel als eine Figur von drei Dimensionen zu betrachten, und nicht als ein flaches Gebilde, dessen Teile in einer Ebene, z. B. jener des Papiers liegen können.

Ueberlegungen über diesen Punkt haben van 't Hoff und Le Bel zu einer Theorie geführt (1877), welche uns in den Stand setzt, manche wichtige Isomerie zu erklären und mit Formeln zu bezeichnen. Einen der wichtigsten Sätze jener Theorie werden wir hier erwähnen und erläutern.

Es gibt Fälle, dass zwei Substanzen ganz die selben chemischen Eigenschaften haben und also durch die selbe Konstitutionsformel bezeichnet werden sollen, während sie sich darin von einander unterscheiden, dass die eine in Lösung die Polarisationsebene rechts dreht, und die andere links, und zwar beide mit gleicher Intensität. Diese Erscheinung gehorcht folgender Regel: wenn in der Molekel einer organischen Verbindung nach ihrer Konstitutionsformel ein Kohlenstoffatom auftritt, verbunden mit *vier untereinander verschiedenen Atomen oder Gruppen*, so ist die Verbindung optisch aktiv, und existiert in zwei Formen, von denen die eine die Polarisationsebene ebenso stark rechts dreht, wie die andere links.

Beispiel. Die Konstitutionsformel der Apfelsäure ist folgende:

$$\begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ \overset{\frown}{C\text{-}H(OH)} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H. \end{array}$$

Das Kohlenstoffatom aus der Alkoholgruppe $\overset{|}{\underset{|}{\overset{\frown}{C\text{-}H(OH)}}}$ ist ein sogenanntes *asymmetrisches* Kohlenstoffatom; es trägt vier verschiedene Gruppen: (CO_2H), H, (OH) und (CH_2CO_2H): Apfelsäure ist also optisch aktiv.

Weinsäure hat die Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ \overset{\frown}{C\text{-}H(OH)} \\ | \\ \overset{\frown}{C\text{-}H(OH)} \\ | \\ CO_2H. \end{array}$$

In dieser Substanz sind also sogar *zwei* asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten; sie ist optisch aktiv.

Wie schon gesagt, bedingt das Auftreten eines solchen Kohlenstoffatoms die Existenz zweier aktiven Formen; es tritt aber immer noch eine dritte, nicht aktive Form zu den andern hinzu, indem die beiden *aktiven Modifikationen* sich mit einander vereinigen.

Ein wichtiges Beispiel dieser Doppelmolekeln, welche sich gewöhnlich bilden, wenn man die Substanz künstlich darstellt, liefert die Traubensäure, welche inaktiv ist, und aus der Vereinigung von der linken mit der rechten Weinsäure entsteht. Eine solche inaktive Substanz lässt sich aber immer in die aktiven Komponenten zerlegen.

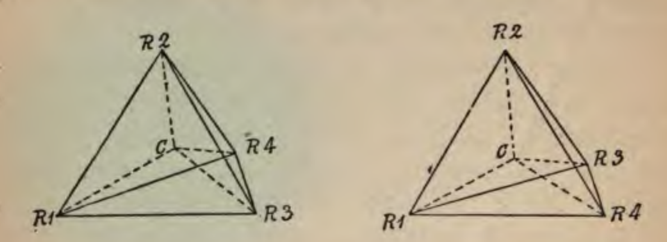
Von der Weinsäure existiert merkwürdigerweise neben den beiden aktiven Verbindungen und der Traubensäure, noch eine vierte Modifikation, welche, wie die Traubensäure, inaktiv ist, sich aber *nicht* zerlegen lässt. Dennoch ist diese Thatsache nicht mit der Theorie in Widerspruch; denn die Weinsäure enthält *zwei* asymmetrische Kohlenstoffatome und zwar von völlig gleicher Funktion, indem die Molekel aus zwei völlig gleichen Hälften gebildet ist. Jede Hälfte bedingt eine gleich grosse Drehung der Polarisationsebene, und zwar können sie beide, je nach ihrem geometrischen Verhalten, die Ebene links drehen oder beide rechts oder auch in entgegengesetztem Sinne.

Im letzten Fall tritt eine Kompensation der Drehungen ein, und hat man eine Molekel, welche sich nicht zerlegen lässt, obgleich sie inaktiv ist.

Ueber die Erklärung dieses Verhaltens der aktiven Stoffe Folgendes:

Van 't Hoff stellt sich eine aktive Verbindung als eine Figur von drei Dimensionen vor. Das asymmetrische Kohlenstoffatom befindet sich im Mittelpunkte eines Tetraëders, indem von diesem Punkte aus vier Kräfte nach den Ecken gehen, und das asymmetrische Kohlenstoffatom mit den in den Ecken gedachten

Gruppen verbinden. Ist nun das zentrale Kohlenstoffatom in der That asymmetrisch, so sind die Gruppen in den Ecken der Figur verschieden, und kommt der Substanz die Formel $CR_1R_2R_3R_4$ zu, indem folgende zwei Gebilde möglich sind:



Diese zwei Figuren sind nicht kongruent; denn es ist nicht möglich sie derweise in einander zu schieben, dass die gleichen Gruppen sich alle decken. Auch besitzen sie, jede für sich, keine einzige Symmetrie-Ebene, sie sind vollständig asymmetrisch. Sobald aber zwei der vier Gruppen gleich sind, entsteht eine Symmetrie-Ebene, und ergibt sich die Möglichkeit, dass die zwei Figuren einander genau decken.

Die Auffassung der Molekel als ein Tetraëder setzt uns also in den Stand, die optische Isomerie in Formeln zu bezeichnen. Der oben beschriebene Zusammenhang von der Struktur der Molekel mit der optischen Aktivität, ergibt sich aus der Erfahrung, in soweit in allen aktiven Substanzen ein oder mehr asymmetrische Kohlenstoffatome sich nachweisen lassen. Auch stützt sich die Theorie auf die Thatsache, dass bei festen Körpern die Fähigkeit die Polarisationsebene zu drehen auftritt bei Krystallen von asymmetrischer Form.

BEMERKUNG 2. Eine Molekularformel existiert, streng genommen, nur für diejenigen Substanzen, welche ohne Zersetzung sich verflüchtigen lassen. Ist doch das Molekulargewicht aus der Gasdichte hergeleitet, falls es nicht auf anderem Wege — z. B. aus dem osmotischen Druck der Lösungen (s. § 57, Bem. 4), oder aus Betrachtungen über die Konstitution bestimmt wurde. — Ist das Molekulargewicht unbekannt, so benutzt man die einfachste Formel, welche sich aus der Analyse erschliessen lässt, und diese Formel ist alsdann nichts anderes als der Ausdruck der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung.

BEMERKUNG 3. Bei mehreren Substanzen, deren Molekularformel nicht aus der Gasdichte, sondern aus andern Daten hergeleitet ist, stimmt die experimentell gefundene Gasdichte nicht mit der aus der Molekularformel berechneten überein. Die Molekularformel des Chlorammoniums z. B. ist NH_4Cl. Demnach sollte die Gasdichte 26,75 sein. Man findet jedoch gerade die Hälfte. Dies rührt daher, dass das Chlorammonium nicht unzersetzt in Gasform zu bringen ist, sondern bei der Vergasung in NH_3 und $Cl\,H$ zerfällt. Eine Molekel Chlorammonium liefert also bei der Vergasung zwei Molekeln, welche nach der Hypothese von Avogadro den doppelten Raum einnehmen. Im allgemeinen also wird diese Erscheinung auftreten bei Substanzen, die bei der Vergasung in einfachere Molekeln zerfallen.

Will man auch diese Fälle zu den *abnormen Gasdichten* bringen, so kann man sagen: die Gasdichte einer Substanz ist abnorm, wenn sie sich nicht der Molekularformel anschliesst (Vgl. § 14 und § 17, Bem. 5).

BEMERKUNG 4. Vor kurzer Zeit ist es gelungen aus molekular-theoretischen Betrachtungen über die Kapillaritätserscheinungen eine Vorstellung von der Grösse der Flüssigkeitsmolekeln zu gewinnen. Es hat sich ergeben, dass bei Flüssigkeitsmolekeln häufig *Association* auftritt, d. h. häufig

sind die Molekeln einer Flüssigkeit ein Vielfaches der Molekeln des selben Stoffes in Gasform.

A s s o c i i e r t sind die Flüssigkeitsmolekeln von Wasser, sämtlichen Alkoholen, Glykolen und organischen Säuren, den meisten Ketonen, Propionitril, Nitroaethan, Phenol, Salpetersäure, Schwefelsäure.

N i c h t a s s o c i i e r t z. B. die Flüssigkeitsmolekeln von: CS_2, N_2O_4, $SiCl_4$, PCl_3, $POCl_3$, S_2Cl_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $Ni(CO)_4$, C_8H_{18}, CCl_4, C_2H_5I, C_2H_5SH, $(C_2H_5)_2O$, CCl_3CHO, $HCOOCH_3$, $ClCOOC_2H_5$, $\begin{matrix} CH_2C_2H_3O \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COCl \end{matrix}$

C_6H_6, C_6H_5Cl, $C_6H_5NO_2$, $C_6H_5NH_2$, Pyridin, Chinolin.

Weiter hat sich ergeben, dass der *Grad* der Association von der Temperatur beeinflusst wird. Die Grösse der Flüssigkeitsmolekel nähert sich bei steigender Temperatur im allgemeinen derjenigen der Gasmolekel, und bei einer ziemlich niedrigen Temperatur existiert in der Flüssigkeit ein Gleichgewicht zwischen associierten und nicht-associierten Molekeln. In folgender Tabelle ist die Beziehung zwischen Temperatur und Association für einige Substanzen angegeben.

	— 89°8 C	+ 20 C,	100° C,	140° C,	200° C,	280° C.
Methylalkohol	2,65	2,32	2,08	1,97	1,81	—
Aethylalkohol	2,03	1,65	1,39	1,27	1,09	—
Wasser	—	1,64	1,41	1,29	—	—
Essigsäure	—	2,13	1,86	1,72	1,53	1,30.

Schwefelsäure hat bei mittlerer Temperatur die Flüssigkeitsmolekel $H_2(SO_4)_{32}$, über 130° C jedoch zerfallen diese Molekeln in einfachere Komplexe.

§ 22. *f. Die Valenz der Elemente.* In gewisser Beziehung zur Avogadro'schen Hypothese steht die sog[illegible]te *Lehre der Valenz.* Untersucht man, wieviel

Atome irgend eines Elementes ein Atom eines bestimmten Elementes unter Bildung einer *gesättigten* Verbindung aufnehmen kann, so ergibt sich, dass diese Fähigkeit für die verschiedenen Elemente verschieden ist. Diese Fähigkeit nennt man die *Valenz* des Elementes; dieselbe wird gemessen von der Anzahl der Wasserstoffatome, mit welchen ein Atom des fraglichen Elementes eine Molekel bilden kann.

Von gleicher Valenz oder *gleichwertig* sind die Elemente, von welchen ein Atom die gleiche Anzahl Wasserstoffatome aufnehmen kan; gleichwertig sind offenbar auch diejenigen Elemente, welche mit einander, jedes mit einem einzigen Atome, eine Molekel bilden.

Einwertig (univalent) sind z. B. Chlor, Brom, Jod, denn sie bilden die Verbindungen HCl, HBr, HI. Zweiwertig (bi — oder divalent) sind Sauerstoff und Schwefel: H_2O, H_2S. Dreiwertig (trivalent) sind Stickstoff und Phosphor: NH_3, PH_3. Vierwertig (tetra- oder quadrivalent) sind Kohlenstoff und Silicium: CH_4, SiH_4. Gleichwertig (äquivalent) sind: Chlor, Brom und Jod; Sauerstoff und Schwefel; Stickstoff und Phosphor; Kohlenstoff und Silicium,

Die Valenz lässt sich unter gewissen Bedingungen auch aus der Atomenzahl andrer *einwertigen* Elemente herleiten, mit welchen das Atom des betreffenden Elementes sich verbinden kann. Die *mehrwertigen* Elemente jedoch darf man in der Regel nicht zur Bestimmung der Valenz benutzen, da bei einem mehrwertigen Elemente die *gegenseitige* Sättigung der Atome oft stattfindet. Auch sind es eben die mehr*wertigen Elemente,* bei denen die veränderliche Valenz

vielfach vorkommt: die Thatsache, dass das nämliche Element in verschiedenen Verbindungen mit verschiedener Valenz auftritt.

In Ferrochlorid, $FeCl_2$ ist Eisen *zweiwertig*, in $FeCl_3$ *dreiwertig*. Aus den Formeln des Stickstofftetroxyds NO_2, des Schwefelsäureanhydrids SO_3 kann man die Valenz der Elemente Stickstoff und Schwefel nicht mit Gewissheit herleiten.

Wenn die Valenzlehre eine logische Deduktion scharf definierter Begriffe wäre, so könnte man mit der Kenntnis der Valenz der Elemente die Formeln ihrer Verbindungen a priori bestimmen. Thatsächlich jedoch wird die Anwendung der Theorie durch die veränderliche Valenz und die ungesättigten Verbindungen sehr beeinträchtigt. Auch ist keine allgemeine Regel, dass die höchste Valenz einem Elemente in dessen am meisten stabilen Verbindungen zukomme. $MnCl_4$ ist weniger stabil als $MnCl_2$, Ferroverbindungen werden dagegen leicht zu Ferriverbindungen oxydiert. Nur bei den gesättigten Verbindungen von C, O und H kann man gewöhnlich voraussetzen, dass jene Elemente vier-, zwei- und einwertig sind, und hierdurch gelingt es manchmal aus der Molekularformel einer gesättigten organischen Verbindung ihre Konstitution zu bestimmen.

Die Molekularformel C_2H_6O z. B. kann nur *zwei* isomeren Substanzen zukommen. Der Kohlenstoff und der Sauerstoff besitzen zusammen zehn Valenzen, und von diesen zehn Valenzen braucht man *sechs* zur Sättigung der sechs einwertigen H—Atome. Nimmt man dem Kohlenstoff diese sechs Valenzen, so bleiben *di*[illegible] *Elemente* nur noch zwei Valenzen, die der

Sauerstoff benutzen kann, und es ergibt sich die Formel $H_3C.O.CH_3$, also die Formel des Methyloxyds.

Ist aber *eine* der Valenzen des Sauerstoffs von Wasserstoff gesättigt (mit *zwei* Wasserstoffatomen kann das Sauerstoffatom sich ja in diesem Falle nicht sättigen), so muss die andere Valenz des Sauerstoffs zur Bindung des Kohlenstoffs dienen. Letzteres Element benutzt also *fünf* der acht Valenzen für den Wasserstoff, *eine* für den Sauerstoff, und die übrigen sättigen einander, indem man die Formel $HO.H_2C.CH_3$ erhält, also die Formel des Aethylalkohols.

Probleme. Man versuche die Konstitutionsformeln der *gesättigten* Substanzen, denen die Molekularformel C_3H_8O zukommt, herzuleiten.

2. Man leite die Konstitutionsformeln der Substanzen von der Molekularformel $C_2H_4O_2$ her, indem man beachtet, dass in jenen Verbindungen *ein* Sauerstoffatom auftritt, das mit beiden Valenzen von einem Kohlenstoffatom gesättigt wird.

3. Dieselbe Aufgabe für die Substanzen von der Molekularformel $C_3H_6O_3$, vorausgesetzt, dass sie alle die einwertige Säuregruppe Carboxyl, OC.OH, enthalten.

Die Valenzen, auch *Affinitätseinheiten* genannt, werden häufig durch Striche, welche von dem Atome ausgehen, bezeichnet, die gegenseitige Sättigung zweier Atome durch einen Bindestrich. So kann man Methyloxyd folgenderweise bezeichnen

H\   /H
H—C—O—C—H,
H/   \H

und Aethylalkohol

 /H
C—H
|\H
| /H
C—H
 /O—H

.

Bei ungesättigten Kohlenstoffverbindungen (man meint mit diesem Ausdrucke, dass die Kohlenstoffatome nicht gesättigt sind) bezeichnet man diesen Zustand häufig durch die Vereinigung der Kohlenstoffatome mit zwei oder drei Strichen.

$$\text{z. B. Aethylen} \quad \begin{array}{l} C{<}^{H}_{H} \\ \| \\ C{<}^{H}_{H} \end{array} ; \quad \text{Acetylen} \quad \begin{array}{l} C-H \\ ||| \\ C-H \end{array} .$$

Man hüte sich jedoch, diese Bezeichnung als eine Hinweisung auf *Kräfte* zu betrachten; sie deutet nichts anderes als gewisse *ungesättigte* Zustände an, wie dieselben beim Aethylen und Acetylen vorkommen. So soll man auch den Ausdrücken *doppelte* und *dreifache* Bindung nie die Bedeutung einer starken Kraftwirkung, sondern nur die eines Sättigungsgrades beilegen.

Auch für die stereochemische Lehre von Van 't Hoff und Le Bel bildet die Tetravalenz des Kohlenstoffs den Ausgangspunkt. Wie in dieser Lehre die ungesättigten Verbindungen gedeutet werden, können wir hier nicht weiter besprechen.

§ 23. *g. Theoretische Demonstration der Gesetze von Gay Lussac über die Reaktionen gasförmiger Substanzen.*

In § 5, Bem. 4 wurde gezeigt, wie man die Koeffizienten einer chemischen Gleichung bestimmen kann. Es ergab sich, dass man immer zu ganzen rationalen Werten für die Koeffizienten gelangen kann, und also jede chemische Gleichung folgende Gestalt hat:

$$pAB + qCD + \ldots = rAD + sBC + \ldots$$

in welcher p, q, r, s .... ganze Zahlen sind.

Wenn nun in der Gleichung Substanzen bezeichnet sind, welche im Gaszustande auftreten, so müssen — weil ja nach der Avogadro'schen Hypothese jede Molekel ein Volum vertritt, — die Volumina jener Substanzen sich zu einander verhalten wie ihre respektiven Formelkoeffizienten, und also auch, da letztere rationale Zahlen sind, im Verhältnis rationaler Grössen.

Probleme. 1. Ein Liter Methan, CH_4, wird von der dazu erforderlichen Menge Sauerstoff vollständig zu Kohlendioxyd und Wasserdampf verbrannt. Wie gross ist das Volum der Sauerstoffs und das der Verbrennungsprodukte?

2. 10 Gramm Aethylalkohol werden in der Luft verbrannt. Wie gross ist das Volum der dabei verbrauchten Luft, sowie das der Verbrennungsprodukte?

VIERTES KAPITEL.

EINIGE PUNKTE AUS DER CHEMISCHEN WÄRMELEHRE.

§ 24. **Gesetz von Dulong und Petit.** Das Produkt aus dem Atomgewichte und der spezifischen Wärme ist für alle Elemente im starren Zustande nahezu das selbe, *ungefähr 6,4.*

Tabelle der Elemente,

welche dem Gesetze von Dulong und Petit genügend gehorchen.

ELEMENTE.	Atomgew. (abgerundet).	Spezifische Wärme.	Produkt oder Atomwärme.
Lithium	7	0,9408	6,6
Natrium	23	0,2934	6,76
Magnesium	24,4	0,2499	6,09
Aluminium.	27	0,214	5,80
Phosphor (gelb). .	31	0,174—0,190	5,40—5,87
Schwefel (rhomb.)	32	0,1776	5,70
Kalium.	39	0,1655	6,47
Calcium	40	0,169—0,172	6,74—6,9
Scandium	44	0,153	6,7
Chrom	52	0,1216	6,32
Mangan	55	0,1217	6,69
Eisen.	56	0,1138	6,37
Kobalt	59,5	0,1067	6,35
Nickel	59	0,1092	6,44
Kupfer	63,5	0,093—0,095	5,9—6
Zink	65,5	0,0956	6,26
Gallium	70	0,079	5,53
Arsen.	75	0,0814	6,11
Selen.	79	0,0746	5,9
Brom.	80	0,0843	6,74
Zirconium	90	0,0660	5,94
Molybdän	96	0,0722	6,92
Ruthenium.	102	0,0611	6,23
Rhodium.	103	0,058	5,98
Palladium	106	0,0593	6,28
Silber	108	0,0570	6,15
Kadmium	112	0,0567	6,36

ELEMENTE.	Atomgew.	Spezifische Wärme.	Produkt oder Atomwärme.
Indium.	113,5	0,0565—0,0574	6,42—6,53
Zinn	118	0,0562	6,64
Antimon	120	0,0508	6,11
Tellur	125	0,0474	5,94
Iod	127	0,0541	6,86
Lanthan	138,5	0,0448	6,20
Cer.	140	0,0448	6,27
Wolfram	184	0,0334	6,15
Iridium.	193	0,0326	6,30
Platin	195	0,0324	6,31
Gold	197	0,0324	6,39
Osmium	191	0,0311	5,9
Quecksilber (fest).	200	0,0319	6,38
Thallium	204	0,0336	6,86
Blei.	207	0,0314	6,49
Wismut	208	0,0308	6,40
Thorium	233	0,0276	6,41
Uran	239	0,0277	6,65

Bemerkung 1. Dieses Gesetz wurde 1819 aufgefunden. Man kann es auch folgenderweise ausdrücken: die *Atomwärme* ist für alle festen Elemente eine nahezu konstante Grösse.

Bemerkung 2. Die Abweichung vom Werte 6,4 ist für einige Elemente, namentlich für C, Si, B und Be so gross, dass dieselben nicht zum Gesetze von Dulong und Petit gebracht werden können. Jedoch nähert sich die Atomwärme dieser Elemente dem normalen Werte, wenn man sie bei hohen Temperaturen untersucht.

Bei mittlerer Temperatur hat man:

ELEMENT.	Atom-gew.	Spezifische Wärme.	Atom-wärme.
Beryllium	9,1	0,408	3,7
Bor.	11	0,238	2,6
Diamant	12	0,12	1,44
Silicium	28,1	0,170	4,77

Bei höheren Temperaturen jedoch:

ELEMENT.	Atom-gew.	Spezifische Wärme.	Atom-wärme.
Beryllium bei 257° C.	9,1	0,58	5,28
Bor über 600° C. . . .	11	0,5	5,5
Diamant bei 1000° C .	12	0,459	5,5
Silicium bei 232° C . .	28,1	0,203	5,7

Es sei noch bemerkt, dass die spezifische Wärme für die allotropen Modifikationen eines festen Elementes verschieden ist.

§ 25. **Gesetz von Joule**. Ein Element hat in einer festen Verbindung die gleiche Atomwärme als in festem, *freiem* Zustande.

Bemerkung 1. Dieser Satz wurde 1844 ausgesprochen. Man kann denselben auch folgenderweise formulieren: die *Molekularwärme* einer Verbindung ist die Summe der Atomwärmen der zusammensetzenden Elemente. Elemente, welche Abweichungen vom Gesetze von Dulong und Petit zeigen, übertragen diese Abweichungen auch in ihre Verbindungen. Das Gesetz von Joule setzt uns in den Stand, die Atomwärme derjenigen Elemente, welche in freiem Zustande nicht untersucht werden können, annäherend zu bestimmen. Aus der Molekularwärme von Ag Cl, vermindert um die Atomwärme des Silbers, ergibt sich die Atomwärme des festen Chlors 6 bis 6,4.

Weiter ergeben sich noch folgende Werte, aus den Molekularwärmen der Verbindungen abgeleitet.

ELEMENTE.	Atom-gew.	Atom-wärme.
Wasserstoff	1	2,3
„ (als Palladium-wasserstoff)	1	5,9
Sauerstoff	16	4
Stickstoff	14	6,4?
Fluor	19	5
Chlor	35,5	6,4

Auch wird der Satz von Joule mit gutem Erfolg angewandt, wenn es Elemente gilt, welche nicht so rein und in solcher Menge dargestellt werden können, dass man die Atomwärme unmittelbar bestimmen kann. Beispiel: Aus der Atomwärme von Blei, und der Molekularwärme von $PbCO_3$, ergibt sich die Gruppenwärme von CO_3; subtrahiert man diesen Wert von der unmittelbar bestimmten Molekularwärme von $BaCO_3$, $SrCO_3$ und $CaCO_3$, so restieren die Atomwärmen von Ba, Sr und Ca. Nach diesem Prinzip ist die Atomwärme folgender Elemente festgesetzt worden:

ELEMENTE.	Atomgew.	Atom-wärme.
Rubidium	85,4	6,4
Strontium	87,5	6,4
Baryum	137	6,4

Bemerkung 2. Schon im Jahre 1831 wurde von Neumann folgende Regel ausgesprochen: die stöchiometrischen Quantitäten bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen besitzen die gleiche spezifische Wärmequantität. So ist z. B. für Kalkspat, Dolomit, Magnesit, Spateisenstein und Galmei

das Produkt aus dem Molekulargewicht und der spezifischen Wärme nahezu konstant.

Bemerkung 3. Zur Prüfung der Konstanz der Molekularwärme analog zusammengesetzter Verbindungen, geben wir folgende Tabelle.

SUBSTANZ.	Spez. Wärme.	Molekular-wärme.
$Ag_2 S$	0,0746	18,5
$Co As S$	0,1070	17,8
$Cu_2 S$	0,12	19,1
$Fe As S$	0,1012	16,5
$As S$	0,1111	11,9
$Co S$	0,125	11,4
$Fe S$	0,1357	11,9
$Hg S$	0,0512	11,9
$Ni S$	0,1281	11,6
$Pb S$	0,0509	12,2
$Sn S$	0,0837	12,6
$Zn S$	0,1230	12,0
$Ag Cl$	0,0911	13,1
$Cu Cl$	0,1383	13,7
$Hg Cl$	0,0521	12,3
$K Cl$	0,1730	12,9
$Li Cl$	0,2821	12,0
$Na Cl$	0,214	12,5
$Rb Cl$	0,112	13,5
$N H_4 Cl$	0,373	20,0
$Ba Cl_2$	0,0896	18,6
$Ca Cl_2$	0,1642	18,2

SUBSTANZ.	Spez. Wärme.	Molekular-wärme.
$Hg Cl_2$	0,0689	18,7
$Mg Cl_2$	0,1946	18,5
$Mn Cl_2$	0,1425	18,0
$Pb Cl_2$	0,0664	18,5
$Sn Cl_2$	0,1016	19,2
$Sr Cl_2$	0,1199	19,0
$Zn Cl_2$	0,1362	18,6
$Ag Br$	0,0739	13,9
$K Br$	0,1132	13,5
$Na Br$ (unrein)	0,1384	14,3
$Ag I$	0,0616	14,5
$Cu I$	0,0687	13,1
$Hg I$	0,0395	12,9
$K I$	0,0819	13,6
$Na I$	0,0868	13,0
$Cu_2 O$	0,111	15,9
$H_2 O$ (fest)	0,474	8,5
$Cu O$	0,142	11,3
$Hg O$	0,0518	11,2
$Mg O$	0,2761[1]	11,0
$Mn O$	0,1570	11,1

[1] [illegible] *einer zweiter* Angabe 0,2439.

SUBSTANZ.	Spez. Wärme.	Molekular-wärme.
NiO	0,1623	12,1
PbO.	0,0512	11,4
ZnO.	0,1248	10,1
Al_2O_3	0,2173	22,3
As_2O_3	0,1279	25,3
B_2O_3	0,2374	16,6
Bi_2O_3	0,0605	28,3
Fe_2O_3	0,1670	26,7
Sb_2O_3	0,0901	26,3
MnO_2	0,159	13,8
SiO_2.	0,1913	11,5
SnO_2	0,0933	14,0
TiO_2	0,1703	14,0
K_2CO_3	0,2162	29,9
Na_2CO_3. . . .	0,2728	28,9
Rb_2CO_3. . . .	0,123	28,4
$BaCO_3$	0,1078	21,2
$CaCO_3$	0,2085	20,9
$PbCO_3$	0,0791	21,1
$SrCO_3$	0,1448	21,4

SUBSTANZ.	Spez. Wärme.	Molekular-wärme.
K_2SO_4. . . .	0,1901	33,1
Na_2SO_4 . . .	0,2312	32,8
$(NH_4)_2SO_4$.	0,350	46,2
$BaSO_4$. . . .	0,108	25,2
$CaSO_4$. . . .	0,1966	26,7
$CuSO_4$. . . .	0,184	29,3
$MgSO_4$ . . .	0,2216	26,6
$MnSO_4$ . . .	0,182	27,5
$PbSO_4$. . . .	0,0872	26,4
$SrSO_4$	0,1428	26,2
$ZnSO_4$. . . .	0,174	28
$CoSO_4+7H_2O$	0,343	96,4
$FeSO_4+7H_2O$	0,346	96,2
$MgSO_4+7H_2O$	0,407	100,1
$ZnSO_4+7H_2O$	0,347	99,7
KNO_3	0,2388	24,1
$NaNO_3$ . . .	0,2782	23,6
NH_4NO_3 . .	0,455	36,4
BaN_2O_6. . .	0,1523	39,8
PbN_2O_6. . .	0,110	36,4
SrN_2O_6 . . .	0,181	38,3

§ 26. **Anwendung der beiden Gesetze zur Bestimmung der Atomgewichte.**

Wenn ein Element keine oder nur eine geringe Zahl flüchtiger Verbindungen bildet, so kann man das Atomgewicht nicht aus den Gasdichten bestimmen. Die Kenntnis der spezifischen Wärme führt jedoch zur

gesuchten Grösse, wie sich aus folgendem Beispiel ergeben wird.

Es soll das Atomgewicht von Platin gesucht werden. Die richtige Formel des Chlorides ist also noch nicht bekannt; man bezeichne sie darum durch $Pt_p\,Cl_q$. Alsdann kann man die quantitative Zusammensetzung auch ausdrücken durch die Formel $Pt_{\frac{p}{q}}\,Cl$; aus der Analyse ist bekannt, dass 35,5 Gramm Chlor neben 48,6 Gramm Platin vorkommt. Auch ist die spezifische Wärme des Platins bestimmt, und 0,0324 dafür gefunden; also ist das Atomgewicht *von der Ordnung* $\frac{6,4}{0,0324} = 197,5$.

Der Bruch $\frac{p}{q}$ soll ein Verhältnis rationaler Zahlen sein, und zwar annäherend $= \frac{48,6}{197,5}$. Man sieht sofort, dass dieser Bruch ungefähr $1/4$ ist, und also darf $\frac{p}{q}$ gleich $1/4$ genommen werden. Die Formel des Platinchlorides wird $Pt\,Cl_4$ und das Atomgewicht des Platins $4 \times 48,6 = 194,4$. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird nicht beeinträchtigt von dem Einwurfe, dass die Formel des Platinchlorides ein Vielfach von $Pt\,Cl_4$ sein kann.

Das Gesetz von Joule kann folgenderweise benutzt werden, um z. B. das Atomgewicht des Baryums zu bestimmen. 1 Kg. Blei verbindet sich mit 0,0582 Kg. Kohlenstoff und 0,233 Kg. Sauerstoff zu Bleiweiss, dessen spezifische Wärme 0,080 ist. Also ist die Wärmekapazität von 1,2912 Kg. Bleiweiss 0,1033 Calorie. Die Kapazität von 1 Kg. Blei ist 0,031 Cal., sodass

0,0582 Kg. Kohlenstoff + 0,233 Kg. Sauerstoff zusammen eine Kapazität von 0,0723 Cal. haben. Mit den gleichen Mengen Kohlenstoff und Sauerstoff verbindet sich aber 0,665 Kg. Baryum unter Bildung von 0,956 Kg. Baryumkarbonat. Die Kapazität dieser Menge ist 0,108 Cal. × 0,956 = 0,1032 Cal. Also ist die Kapazität von 0,665 Kg. Baryum 0,0309 Cal. und von 1 Kg. Baryum 0,0465 Cal. Hieraus ergibt sich *die Ordnung* des Atomgewichtes zu $\frac{6,4}{0,0465}$ oder etwa 138. Im Chlorbaryum aber sind 35,5 T. Chlor verbunden mit 68,5 T. Baryum. Gibt man der Substanz die Formel $BaCl_2$, so ist das Atomgewicht von Baryum 137, in genügender Annäherung zum Werte 138.

§ 27. **Bildungswärme und Zersetzungswärme einer Verbindung. Reaktionswärme. Endothermische und exothermische Reaktionen.**

Die Bildungswärme ist die Anzahl der Calorien, welche sich entwickelt, wenn die molekulare Menge der Verbindung aus den Elementen sich bildet. Z.B. wenn 78 Gramm Schwefelnatrium sich aus 46 Gramm festem Natrium und 32 Gramm festem Schwefel bilden, und das Reaktionsprodukt wieder auf die Anfangstemperatur des Versuches zurückgebracht ist, so beträgt die Anzahl der bei diesem Vorgange dem Calorimeter abgegebenen Calorien 87 [1]), und diese Grösse

---

[1]) 1 Cal. ist eine grosse Calorie, d. h. die Wärmemenge, welche im Stande ist 1 Kg. Wasser von 0° auf 1° zu erhitzen. — Eine *kleine* Calorie ist ein Tausendstel einer grossen und wird mit *C* bezeichnet. — Eine Wärmemenge von 100 kleinen Calorien bezeichnet man häufig mit *K*. In diesem Buche ist nur die Rede von grossen Calorien.

ist die Bildungswärme des Schwefelnatriums. Man bezeichnet diese Thatsache durch die Gleichung:

$$Na_2,S = 87 \text{ Cal.}$$

Der Ausdruck *Zersetzungswärme* bedarf keiner näheren Erklärung. Die *Reaktionswärme* ist die Wärmemenge, welche der molekularen Menge der reagierenden Stoffe entzogen ist, wenn das System nach beendeter Reaktion die Anfangstemperatur wieder angenommen hat. So ist 87 Cal. die Reaktionswärme der Einwirkung:

$$2 \text{ Na (fest)} + \text{S (fest)} = Na_2S \text{ (fest)}.$$

Die Reaktionswärme wird in folgender Weise bezeichnet:

2 Na (fest) + S (fest) = Na_2S (fest) . . . + 87 Cal.
Na OH (gelöst) + HCl (gelöst) = NaCl (gelöst) + H_2O
+ 13,7 Cal.
Na (fest) + H_2O (flüssig) = Na O H (gelöst) + H (gasf.)
. . . . + 43,4 Cal.

Bemerkung 1. Der Aggregatzustand der reagierenden Stoffe darf in den meisten Fällen nicht unerwähnt bleiben, denn die Reaktionswärme ist von demselben abhängig. So ist:
Na OH (gelöst) + ClH (gelöst) = NaCl (gelöst) + H_2O (flüssig)
. . . . + 13,7 Cal.

aber
Na OH (gelöst) + Cl H (gasf.) = NaCl (gelöst) + H_2O (fl.)
. . . . + 31 Cal.
C (Diamant) + O_2 (gasf.) = CO_2 (gasf.) . . . . + 94,3 Cal.
C (Holzkohle) + O_2 (gasf.) = CO_2 (gasf.) . . . . + 97,6 Cal.

Häufig wird der physikalische Zustand der Stoffe dadurch bezeichnet, dass man für die Formeln eine bestimmte Schrift anwendet. In diesem Buche jedoch ziehen wir es vor, den Zustand anzudeuten, wie solches in obigen Gleichungen geschehen ist.

Eine *exothermische* Reaktion ist eine solche, bei welcher Wärme frei wird, bei einer *endothermischen* hingegen wird Wärme aufgenommen.

Die Reaktion:

$2H_2$ (Gas) + O_2 (Gas) = $2H_2O$ (flüssig) . . . + 136,8 Cal.

ist exothermisch, aber

N_2 (Gas) + $3Cl_2$ (Gas) = $2NCl_3$ (flüssig) . . . — 77 Cal.

ist endothermisch.

BEMERKUNG 2. Wenn eine Reaktion nur in calorischer Hinsicht betrachtet wird, ist es nicht notwendig sich an die molekulare Bezeichnung streng zu halten. So ist z. B. erlaubt zu schreiben:

2H (Gas) + O (Gas) = H_2O (flüssig) . . . . + 68,4 Cal.

BEMERKUNG 3. Bei gewissen wichtigen Vorgängen wird die Wärmeentwicklung durch einen speziellen Namen bezeichnet. So spricht man z. B. von *Neutralisationswärme.*

§ 28. **Calorimetrische Methoden.**

Reaktionen, welche calorimetrisch untersucht werden sollen, müssen in wenigen Minuten vollständig verlaufen. Man kann die wichtigsten derselben in zwei Klassen einteilen. Die erste Klasse umfasst die Vorgänge der Bildung und wechselseitigen Wirkung von Salzen, Vorgänge der Lösung und Verdünnung; die zweite Klasse bilden die Verbrennungen. Das *Mischungscalorimeter* ist ein Gefäss, bisweilen aus Glas, gewöhnlich aber aus Platin, in welches die Lösung einer der reagierenden Substanzen gebracht wird. Das Calorimeter wird durch eine Hülle vor den Temperaturschwankungen der Umgebung geschützt und mit seinem Inhalte ungefähr auf die Zimmertemperatur gebracht. Ein empfindliches Thermometer ist in die Flüssigkeit eingesenkt und wird

fortwährend bewegt. Eine zweite Hülle, neben der ersteren, enthält einen kleinen Glaskolben, gleichfalls mit einem Thermometer, und in diesem Kolben befindet sich die zweite zu reagierende Flüssigkeit. Das Quecksilber in den Thermometern ist nur ausnahmsweise ruhig; sobald aber die Bewegung der Niveaus regelmässig ist, entleert man den Kolben in das Calorimeter, rührt lebhaft, verzeichnet den aüssersten Stand des Thermometers und beobachtet die Variation der Temperatur in den ersten Minuten, nachdem der äusserste Stand notiert worden.

Um die Berechnung auszuführen, soll man kennen: den Wasserwert der Flüssigkeiten, des Calorimeters und seines Thermometers, den Stand beider Thermometer in dem Augenblicke der Mischung, den aüssersten Stand des in das Calorimeter eingesenkten Thermometers und die Menge der reagierenden Substanzen, indem man aus den Temperaturveränderungen vor und nach der Mischung eine Korrektion für die verzeichneten Temperaturen herleitet.

Bemerkung 1. Bei calorimetrischen Untersuchungen über die Salzbildung und die gegenseitige Wirkung von Salzen, arbeitet man meistenteils mit Lösungen von sehr geringem Salzgehalt, welche keine merkliche Verdünnungswärme haben. Bei solchen Lösungen ist man berechtigt die Wärmekapazität derjenigen des in ihnen enthaltenen Wassers gleichzusetzen. Zur Bestimmung einer Verdünnungswärme wird die Lösung in das Calorimeter gebracht und der Glaskolben mit Wasser gefüllt.

Eine Lösungswärme bestimmt man, indem man die zu untersuchende Substanz in das Wasser des Calorim[illegible]nträgt.

Bemerkung 2. Das Quecksilber-Calorimeter von Favre und Silbermann wird nicht mehr benutzt.

Das *Verbrennungscalorimeter* ist ein Calorimeter, in dessen Wasser sich eine Verbrennungskammer befindet. In diese Kammer werden die zur Verbrennung erforderlichen Gase geführt, indem bei der Ableitung der Verbrennungsprodukte das Wasser des Calorimeters alle Wärme aufnimmt.

Bei der *Explosionsmethode* wird die Substanz in die Verbrennungskammer gebracht, letztere mit komprimiertem Sauerstoff gefüllt, und das Ganze durch einen elektrischen Funken zur Explosion gebracht. Diese Methode lässt sich sowohl bei gasförmigen, als bei flüssigen Körpern anwenden.

§ 29. **Gesetz von Lavoisier und Laplace.**

Jede Verbindung hat eine bestimmte Bildungswärme, welche ihrer Zerlegungswärme gleich ist.

Nur durch die Richtigkeit des ersten Teiles dieses Gesetzes sind wir im Stande von bestimmten Bildungswärmen zu reden. — Die Richtigkeit des zweiten Teiles ist eine Folgerung aus dem Gesetze von der Erhaltung der Energie.

§ 30. **Gesetz von Hess.** Die gesamte Wärmeentwicklung, von welcher der Übergang eines chemischen Systemes in ein anderes begleitet ist, ist unabhängig von den Zwischenzuständen.

Spezieller Fall. Die Bildungswärme einer Substanz ist unabhängig von ihrer Bildungsweise.

Zweite Formulierung. Die Wärmeentwicklung, welche einen chemischen Vorgang begleitet, ist stets die selbe, sei es dass der Vorgang in einem Male, sei es dass dieser in Abteilungen verläuft.

Beispiel:

K (fest) + ClH (gelöst) = KCl (gelöst) + H ....
+ 61,8 Cal.

Man kann diesen Vorgang in zwei Reaktionen zerlegen:

K (fest) + nH_2O[1]) = K OH (gelöst) + H + $(n-1)H_2O$
.... + 48,1 Cal.

und KOH (gelöst) + ClH (gelöst) = KCl (gelöst)
+ H_2O .... + 13,7 Cal.

Die Summe der Wärmeentwicklungen dieser zwei Reaktionen ist der Wärmeentwicklung der ersten gleich.

Bemerkung. Dieses Gesetz wurde von Hess (1840) ausgesprochen. Man nennt es auch das Gesetz der konstanten Wärmesummen. Es ist ein spezieller Fall des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, und kann, so betrachtet, folgenderweise formuliert werden: die Energie eines stofflichen Systemes ist eine Funktion seines Zustandes und nicht des Weges, auf welchem der Zustand erreicht wird; oder auch: die Energieänderung beim Uebergange eines Systemes aus einem Zustande in den andern ist nur abhängig von dem Anfangs- und dem Endzustande, nicht aber von den Zwischenzuständen.

§ 31. **Anwendungen des Gesetzes von Hess.**

a. Die Wärmeentwicklung einer Reaktion setzt sich zusammen aus der Differenz der Bildungswärmen der Produkte, vermindert um die Bildungswärmen der Stoffe des Anfangszustandes.

Dass dieser höchst wichtige Satz als eine Folgerung des Gesetzes von Hess zu betrachten ist, wird auf folgende Weise klar gemacht.

Es sei gegeben die Reaktion:

AB + CD ..... = AC + BD ..... + q Cal.

[1]) *Mit n H_2O ist* eine grosse Menge Wasser gemeint.

in welcher AB u. s. w. Verbindungen der Elemente A, B u. s. w. sind. Das linke, sowie das rechte Glied der Gleichung bildet eine Form des Systemes (A + B + C + D).

Zu der ersten Form kann man gelangen durch die Reaktion:

$$A + B + C + D = AB + CD \ldots\ldots + r \text{ Cal.}$$

zu der zweiten durch die Reaktion

$$A + C + B + D = AC + BD \ldots\ldots + s \text{ Cal.}$$

Nach der Bezeichnungsweise von § 27 jedoch ist:

$$r = A, B + C, D \text{ und } s = A, C + B, D.$$

Wenn man nun zu der Form (AC + BD) gelangt, indem man aus den Elementen *erst* die Form (AB + CD) entstehen lässt, und *dann* mit diesen Verbindungen eine doppelte Zersetzung ausführt, so ist nach dem Gesetze von Hess:

$$r + q = s \text{ oder } q = s - r,$$

oder schliesslich

$$q = (A, C + B, D) - (A, B + C, D).$$

Bemerkung. Wenn die betrachtete Reaktion die Bildung einer Verbindung aus ihren Elementen ist, so ist die Reaktionswärme das selbe wie die Bildungswärme der Verbindung, und vertritt jene Bildung einen speziellen Fall der gegebenen Regel. Also bei der Reaktion:

$$K \text{ (fest)} + Cl \text{ (Gas)} = KCl \text{ (fest)} \ldots . + 105{,}6 \text{ Cal.}$$

ist die Reaktionswärme 105,6 Cal. = der Bildungswärme von KCl.

b. Bestimmung der Bildungswärme mit Hülfe letztgenannter Regel.

Diese Regel ist sehr wichtig, weil durch sie die Bildungswärme derjenigen Substanzen bestimmt werden kann, *welche* durch die unmittelbare Vereinigung

der Elemente nicht, oder nur schwer zu erhalten sind. Denn lässt man eine solche Substanz sich an einem Vorgange beteiligen, welcher schnell verläuft und im Calorimeter untersucht werden kann, und sind von den andern an der Reaktion sich beteiligenden Substanzen die Bildungswärmen bekannt, so kann man sofort aus jenen Bildungswärmen und der Reaktionswärme die Bildungswärme der untersuchten Substanz herleiten.

Beispiele:

Bildungswärme von KOH.

Man hat die Reaktion:

K (fest) + H_2O (flüssig) + Aq[1]) = K OH (gelöst) + H (Gas) + Aq.... + 48,1 Ca

Nach obiger Regel ist:

48,1 Cal. = K, O, H, Aq — H_2, O (flüssig)

aber

2 H (Gas) + O (Gas) = H_2O (flüssig) .... + 68,4 Cal.

also H_2,O (flüssig) = 68,4.

also auch K, O, H, Aq = 116,5 Cal.

Aber bei der Lösung von KOH in Wasser ergibt sich:

KOH + Aq = KOHAq ... + 13,3 Cal.

also K, O, H = K, O, H, Aq — KOH, Aq = 103,2 Cal.

Bildungswärme von K Cl.

Man kann die unmittelbare Bildung des Chlorkaliums aus seinen Elementen nicht im Calorimeter untersuchen; die Bildungswärme jedoch lässt sich aus folgender Reaktion herleiten, welche im Calorimeter leicht beobachtet wird:

---

[1]) *Aq bedeutet hier viel Wasser.*

KOH (gelöst) + $Cl H$ (gelöst) = $K Cl$ (gelöst) + $H_2 O$ .... + 13,7 Cal

Denn nach der Regel ist:

+ 13,7 Cal. = K, Cl, Aq + H_2, O (flüssig) — Cl, H, Aq — K, O, H, Aq

Von allen in dieser Gleichung auftretenden Grössen ist nur K,Cl,Aq unbekannt. Setzt man die bekannten Zahlenwerte in die Gleichung, so bekommt man:

13,7 Cal = K,Cl,Aq + 68,4 Cal. — 39,3 Cal. — 116,5 Cal.
also K, Cl, Aq = + 101,1 Cal.
aber K Cl, Aq = — 4,4 Cal.
also K, Cl = + 105,5 Cal.

Aus den Bildungswärmen von K Cl, KOH und H_2O lässt sich nun weiter diejenige von KOCl berechnen, mit Hülfe der im Calorimeter leicht zu untersuchenden Reaktion:

2 K OH (gel.) + 2 Cl (Gas) = KCl (gel.) + KOCl (gel.) .... + 25,4 Cal.

Bildungswärme des Ammoniakgases.

Die Verbrennung des Ammoniakgases in Sauerstoff lässt sich im Calorimeter beobachten.

$2 N H_3$ (Gas) + 3 O (Gas) = 2 N (Gas) + $3 H_2 O$ (flüssig) ... + 181,2 Cal.

3 H_2, O (flüssig) = + 3 × 68,4 Cal. = + 205,2 Cal.
also N, H_3 = $\frac{1}{2}$ (205,2 Cal. — 181,2 Cal.) = + 12 Cal.

Bildungswärme des Kohlenoxydes.

Dieselbe ist hergeleitet aus der Verbrennung von Diamant zu Kohlendioxyd und der Verbrennung des Kohlenoxydes zu Kohlendioxyd:

C (Diamant) + 2O (Gas) = CO_2 (Gas) ... + 94,3 Cal.
CO (Gas) + O (Gas) = CO_2 (Gas) .... + 68 Cal.
also C,O = C,O_2 — CO,O = + 26,3 Cal.

Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe.

Bekanntlich lässt sich von allen Kohlenwasserstoffen nur das *Acetylen* unmittelbar aus den Elementen

darstellen, aber auch diese Darstellung ist zur Bestimmung der Bildungswärme nicht geeignet. Die meisten Kohlenwasserstoffe jedoch verbrennen leicht in Sauerstoff; häufig auch kann man sie mit diesem Gase explodieren lassen, und in beiden Fällen ist es möglich die Verbrennungswärme zu bestimmen. Die Produkte der Verbrennung nun sind immer Kohlensäure und Wasser; die Bildungswärme beider Substanzen ist bekannt, und also ist in der calorischen Gleichung der Verbrennung nur die Bildungswärme des untersuchten Kohlenwasserstoffs unbekannt.

Dieser indirekten Methode haftet aber folgender Nachteil an: bei Kohlenwasserstoffen beträgt die Verbrennungswärme meistenteils eine grosse Anzahl Calorien, die Bildungswärme hingegen eine kleine. Infolgedessen ist der Fehler, welcher, auch bei einer sorgfältigen Bestimmung der Verbrennungswärme nicht vermieden werden kann, ziemlich gross im Vergleich mit der Bildungswärme, und indem dieser Fehler in die Zahl für die Bildungswärme hineingelangt, wird letztere dadurch von der richtigen Zahl erheblich abweichen.

Aus diesem Uebelstande erklären sich die oft bedeutenden Differenzen in den Ergebnissen der besten Forscher. So fand J. Thomsen für die *Verbrennungswärme* des Aethans 370 Cal., Berthelot hingegen 390 Cal., die Differenz beträgt also 5—6 Prozent. Leitet man aus jenen Zahlen die Bildungswärme des Aethans her, so ergibt die Messung Thomsens 23 Cal. und die Berthelots 4 Cal., sodass die Zahlen vollständig unvergleichbar geworden sind.

Die Messungen der Verbrennungswärme des *Acetylens*

haben ziemlich gut übereinstimmende Werte ergeben:

$C_2 H_2$ (Gas) + 5 O (Gas) = $2CO_2$ (Gas) + H_2O (flüssig) ... + 315 Cal.

2 C, O_2 = + 188,6 Cal., H_2, O (flüssig) = + 68,4 Cal.

also: C_2, H_2 = — 58 Cal.

Bildungswärme von Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind.

Die Bildungswärme dieser Verbindungen wird aus ihrer Verbrennungswärme hergeleitet, indem letztere aus der Verbrennung oder der Explosion mit Sauerstoff bestimmt wird. Der oben erwähnte Uebelstand macht sich auch hier geltend.

Für die Verbrennungswärme des dampfförmigen Methylalkohols fand Thomsen:

CH_4O (Dampf) + 3O (Gas) = CO_2 (Gas) + $2H_2$ O (flussig).... + 182,2 Cal

also:

C, H_4, O (Dampt) = — 182,2 Cal. + (94,3 + 136,8) Cal. = + 48,9 Cal.

c. Anwendung der Regel zum Vorhersagen einer Reaktionswärme.

In den vorhin erwähnten Fällen wurde die Reaktionswärme benutzt um die Bildungswärme zu bestimmen; umgekehrt kann man jedoch auch erstere berechnen, wenn die Bildungswärme der an der Reaktion sich beteiligenden Substanzen bestimmt ist. Und wenn man auch nicht weiss, ob der Vorgang sich realisieren lässt, so kann man doch vorhersagen, wie gross die Reaktionswärme sein würde, wenn der Vorgang nach einer bestimmten Gleichung verliefe.

Wenn bekannt ist:

H_2, S, O_4, Aq = + 210,9 Cal.

und Zn, S, O_4, Aq = + 248,5 Cal.,

so muss bei der Reaktion:

$$Zn\ (fest) + H_2\,SO_4\,Aq = Zn\,SO_4\,Aq + H_2\ (Gas)$$

eine Wärmemenge von + 37,6 Cal. frei werden.

Wenn gefunden ist:

$$K, Cl\ (fest) = +105{,}6\ Gal.$$

$$und\ K, I\ (fest) = +\ 80{,}1\ Cal.,$$

so muss bei einer Reaktion, die sich vollzieht nach der Gleichung:

$$K\,Cl\ (fest) + I\ (fest) = K\,I\ (fest) + Cl\ (Gas),$$

eine Wärmemenge von 25,5 Cal. *aufgenommen* werden.

Bemerkung. Bei der Bestimmung der Bildungswärme gasförmiger Substanzen soll folgender Umstand beachtet werden. Wenn das Volumen der Reaktionsprodrukte nicht das selbe ist wie das der Substanzen des Anfangszustandes, wie der Fall ist z. B. bei den Reaktionen:

$$2\,N\,H_3\ (2\,L) = N_2 + 3\,H_2\ (4\,L)$$

$$2\,C_2\,H_2 + 5O_2\ (7\,L) = 4\,CO_2 + 2\,H_2\,O (6\,L)$$

$$2\,H_2 + O_2\ (3\,L) = 2\,H_2\,O\ (2\,L),$$

so ist die experimentell bestimmte calorische Grösse nicht nur bedingt von der chemischen Wirkung, sondern auch von der Verdrängung der Atmosphäre bei der Volumänderung; vergleicht man den Anfangs- mit dem Endzustande, so ergibt sich, dass nicht nur innere, sondern auch äussere Arbeit beim Prozesse verrichtet wurde. Daher findet man häufig ein Verzeichnis der Zahlen der Bildungswärme bei *konstantem Druck*, in denen das Äquivalent der äusseren Arbeit enthalten ist, und ein Verzeichnis der Bildungswärme bei *konstantem Volum*, welches also inbezug auf die äussere Arbeit korrigiert ist. Meistenteils aber ist diese Korrektion von geringer Bedeutung, im Vergleich mit der eigentlichen Bildungswärme, und daher wurde sie im Vorhergehenden nicht in Betracht gezogen.

§ 32. **Einige allgemeinen Ergebnisse der Untersuchungen über die Bildungswärme.**

Stabile und labile Verbindungen. Im allgemeinen sind Verbindungen stabil gegen Erhitzung und Stoss, wenn ihre Bildungswärme positiv ist, und diese Stabilität nimmt zu, je nachdem die Bildungswärme grösser ist. Eine negative Bildungswärme hingegen is meistenteils von Labilität begleitet. Wasserdampf und gasförmige Salzsäure, deren Bildungswärme + 58 Cal. und + 22 Cal. beträgt, werden nur bei sehr hoher Temperatur um einen geringen Teil zerlegt und von Druck oder Stoss gar nicht beeinflusst. Chlorstickstoff hingegen, dessen Bildungswärme — 38 Cal. ist, ist äusserst labil und zerfällt bei der geringsten Anregung in Chlor und Stickstoff. Viele Verbindungen aber, deren Bildungswärme negativ ist, verhalten sich dennoch in den meisten Fällen als stabile Substanzen. So z.B. das Acetylen, das, obgleich es eine Bildungswärme von — 58 Cal. hat, dennoch manchen Manipulationen ausgesetzt werden kann, ohne zu zerfallen. Jedoch hat man für diese Substanz nachgewiesen, dass sie labil ist, wenn sie der gemeinschaftlichen Wirkung eines plötzlich eintretenden grossen Druckes und einer hohen Temperatur ausgesetzt wird.

Substanzen von einer positiven Bildungswärme, welche bei hoher Temperatur teilweise zersetzt werden, besitzen die Fähigkeit sich bei Abkühlung aus den Zersetzungsprodukten zürückzubilden; sie zeigen die Erscheinung der *Dissociation;* die Aenderung, welche sie in Folge der Temperaturerhöhung erleiden, ist eine *umkehrbare,* d.h. eine solche, welche mit fortschreitender Temperatur forschreitet, aber auch mit rückschreitender Temperatur zurückgeht, sodass, wenn die erste Temperatur wieder erreicht

ist, auch der Zustand des stofflichen Systemes ganz der selbe geworden, als er im Anfang war. Bei Substanzen von negativer Bildungswärme hingegen ist die Zersetzung, wenn sie einmal eingetreten, *vollständig* und *nicht umkehrbar;* in diesem Falle spricht man nicht von Dissociation.

Bemerkung. Die Bildungswärme der dissocationsfähigen Substanzen muss als eine *latente* Wärme betrachtet werden, der inneren latenten Verdampfungswärme des Wassers vergleichbar. Zwar bestimmt man sie als eine reelle Wärmemenge, in der Theorie jedoch tritt sie als eine latente Wärme auf, als die Energiemenge, welche dem System zuzuführen ist, damit auf *isothermischem* Wege eine Zustandsänderung sich vollziehen kann.

Bei der Untersuchung der Dissociationserscheinungen ist man genötigt, die Bildungswärme, welche bei niedriger Temperatur bestimmt wurde, und der Dissociationswärme gleich ist, zu benutzen in der Betrachtung der Reaktionen, welche bei hoher Temperatur verlaufen, da die Dissociationen sich häufig nur bei hoher Temperatur beobachten und studieren lassen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass die Grösse der Bildungswärme von der Temperatur, bei welcher Bildung und Zersetzung vorgehen, beeinflusst wird.

Grösse der Reaktionswärme.

Verbindungen eines Halogenes mit verschiedenen Metallen folgen der Regel, dass die Bildungswärme gross ist für Verbindungen der sogenannten stark positiven Metalle, und zwar grösser, je nachdem das Metall mehr positiv ist. Im allgemeinen haben die Chloride eine grössere Bildungswärme als die Bromide, und die Bromide eine grössere als die Jodide. Sauerstoff hält die Mitte zwischen Chlor und Brom, Schwefel *jedoch wird vom* Sauerstoff und auch vom Jod über-*ffen.*

Starke Säuren geben in verdünnten Lösungen mit starken Basen fast alle die gleiche Zahl, + 13,7 Cal. für die Neutralisationswärme.

Die Mischung von verdünnten Lösungen neutraler Salze, welche keinen Niederschlag bilden, ruft häufig keine Wärmeentwicklung hervor (Gesetz der Thermoneutralität).

Die Verbrennungswärme der gesättigten Kohlenwasserstoffe differiert für zwei einander folgende Glieder der Reihe um etwa + 158 Cal. Die selbe Erscheinung nimmt man auch wahr bei mehreren homologen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und homologen Alkoholen; und schliesslich kann man auch bei homologen Fettsäuren eine konstante Zunahme der Verbrennungswärme für jedes CH_2 beobachten.

Wir lassen hier einige Tabellen folgen, in welchen spezielle Ergebnisse der thermochemischen Untersuchungen zusammengesetzt sind.

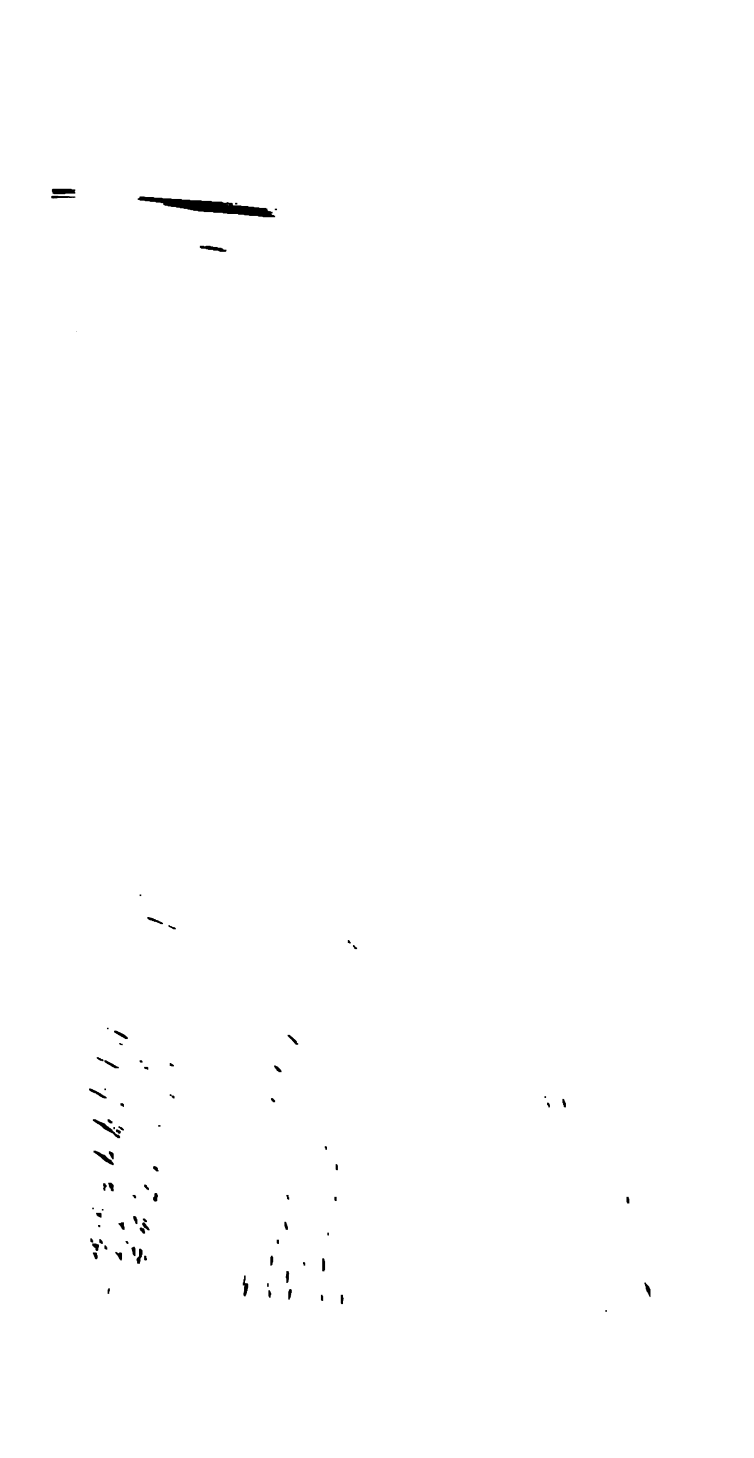
Inbezug auf die Verbrennungswärme der organischen Substanzen sei nochmals nachdrücklich betont, dass die Resultate Thomsen's von denen Berthelot's häufig sehr abweichen.

Weiter sei bemerkt, dass die Elemente in demjenigen Aggregatzustand genommen sind, in welchem sie bei normalen Verhältnissen auftreten. Z.B. bei H, Br = + 8,4 Cal. ist H gasförmig, Br jedoch flüssig und HBr gasförmig genommen. In H_2S ist der Schwefel oktaëdrisch genommen. Bei den Kohlenstoffverbindungen wurde der Kohlenstoff immer als fest und zwar als Diamant betrachtet. Also C, H_3, Br = + 11,6 Cal. ist aufzufassen:

C (Diamant) + Br *(flüssig)* + 3H (Gas) = CH_3Br (Gas) ... + 11,6 Cal.

Bildungswärme einiger Verbindungen von Metalloïden bei normaler Temperatur.

Substanz.	Bildung.	Entwickelte Wärme			
		gasförmig.	flüssig.	fest.	gelöst.
HCl	H, Cl	+ 22	—	—	+39,3
HBr	H, Br	+ 8,4	—	—	+28,4
HI	H, I	— 6,1	—	—	+13,1
H_2O	H_2, O	+ 58	+68,4	+69,8	—
H_2O_2	H_2, O_2	—	—	—	+45,3
"	H_2O, O	—	—	—	—23,1
H_2S	H_2, S	+ 2,7	—	—	+ 7,3
H_2Se	H_2, Se	—25,4	—	—	—16,1
H_2Te	H_2, Te	— 35	—	—	—
NH_3	N, H_3	+ 12	—	—	+20,4
NH_2OH	N, H_3, O	—	—	—	+19,4
H_3P	H_3, P	+ 4,3	—	—	—
H_3As	H_3, As	—44,1	—	—	—
N_2O	N_2, O	—17,4	—	—	—
NO	N, O	—21,5	—	—	—
N_2O_3	N_2, O_3	—	—	—	— 6,8
NO_2	N, O_2	— 7,7	—	—	—
N_2O_4	N_2, O_4	— 2,6	—	—	—
N_2O_5	N_2, O_5	0	—	+13,1	+29,8
HNO_3	H, N, O_3	—	+41,9	—	+49,1
"	$\frac{1}{2}(N_2, O_5, H_2O)$	—	+ 7,7	—	+14,9
H_2, S_2, O_3	H_2, S_2, O_3	—	—	—	+145,3
SO_2	S, O_2	+ 71	—	—	+78,8
SO_3	S, O_3	—	—	+103,3	+142,5
H_2SO_4	S, O_4, H_2	—	+189,9	—	+210,9
SeO_2	Se, O_2	—	—	+57,2	+56,3
H_2SeO_4	Se, O_4, H_2	—	—	—	+145,2
TeO_2	Te, O_2	—	—	—	+77,3
H_2TeO_4	Te, O_3, H_2O	—	—	—	+98,5
H_3PO_2	$\frac{1}{2}(P_2, O, 3H_2O)$	—	—	+37,5	+37,3



Substanz.	Bildung.	Entwickelte Wärme.			
		gasförmig	flüssig.	fest.	gelöst.
$P\,Cl_3\,O$	P, Cl_3, O	—	+ 146	—	—
$As\,Cl_3$	As, Cl_3	—	+71,5	—	—
$B\,Cl_3$	B, Cl_3 (B. amorph.)	—	+ 104	—	+183,2
$C\,O\,Cl_2$	C, O, Cl_2 (C. Diam.)	+52,9	—	—	—
$I\,Br$	I, Br	—	+ 2,5	—	—
$S_2\,Br_2$	S_2, Br_2	—	+ 1	—	—
$P\,Br_3$	P, Br_3	—	+44,8	—	—
$P\,Br_5$	P, Br_5	+59,1	—	—	—
$As\,Br_3$	As, Br_3	—	—	+44,9	—
$S_2\,I_2$	S_2, I_2	—	—	0,0	—
$P_2\,I_4$	P_2, I_4	—	—	+19,8	—
$P\,I_3$	P, I_3	—	—	+10,9	—
$As\,I_3$	As, I_3	—	—	+12,7	—

Die Lösungswärme einer Substanz ergibt sich aus der Differenz der Bildungswärmen derselben für den wasserfreien und für den gelösten Zustand.

Bildungswärme einiger Metallverbindungen.

A. OXYDE UND HALOÏDE.

Substanz.	Bildungswärme.		Substanz.	Bildungswärme.	
	fest.	gelöst.		fest	gelöst.
K, H, O	+ 103,2	+ 116,5	Ca, O	+ 131	+ 149,5
K_2, O	—	+ 164,6	Sr, O	+ 128,4	+ 157,7
Na, H, O	+ 101,9	+ 111,8	Ba, O	+ 124,2	+ 158,7
Na_2, O	+ 100,2	+ 155,2	Ca, O_2, H_2	+ 214,9	+ 217,9
Li, H, O	—	+ 117,4	Sr, O_2, H_2	+ 214,5	+ 226,1
$N, H_3, Aq.$	—	+ 20,3	Ba, O_2, H_2	+ 214,9	+ 227,1
Mg, O	*+ 144*	—	Mg, O_2, H_2	+ 217,3	—

Substanz.	Bildungswärme. fest.	Bildungswärme. gelöst.	Substanz.	Bildungswärme. fest.	Bildungswärme. gelöst.
Al_2, O_6, H_6	+ 594	—	Ca, Br_2	+ 140,9	+ 165,4
Mn, O, H_2O	+ 94,8	—	Ca, I_2	+ 107,3	+ 135
Zn, O	+ 85,3	—	Ba, Cl_2	+ 194,7	+ 196,8
Zn, O, H_2O	+ 82,7	—	Ba, Br_2	+ 170	+ 175
Cd, O, H_2O	+ 65,7	—	Sr, Cl_2	+ 184,6	+ 195,7
Fe, O, H_2O	+ 68,3	—	Sr, Br_2	+ 157,7	+ 173,8
Fe_2, O_6, H_6	+ 396,4	—	Mg, Cl_2	+ 151	+ 186,9
Ni, O, H_2O	+ 60,8	—	Zn, Cl_2	+ 97,2	+ 112,8
Co, O, H_2O	+ 63,4	—	Zn, Br_2	+ 76	+ 91
Pb, O	+ 50,3	—	Zn, I_2	+ 49,2	+ 60,5
Cu, O	+ 37,2	—	Mn, Cl_2	+ 112	+ 128
Cu_2, O	+ 40,8	—	Fe, Cl_2	+ 82,1	+ 100
Ag_2, O	+ 5,9	—	Fe, Br_2	—	+ 78,2
Hg_2, O	+ 22	—	Fe, I_2	—	+ 46,4
Hg, O	+ 20,1	—	Fe, Cl_3	+ 96,1	+ 126,1
Sn, O, H_2O	+ 68,1	—	Al, Cl_3	+ 161	+ 237,8
$Au_2, O_3, (H_2O)_3$	— 13,2	—	Al, Br_3	+ 119,7	+ 205
Pt, O, H_2O	+ 17,9	—	Al, I_3	+ 70,4	+ 159,4
			Co, Cl_2	+ 76,5	+ 94,8
K, Cl	+ 105,6	+ 101,2	Ni, Cl_2	+ 74,5	+ 93,7
K, Br	+ 95,3	+ 90,2	Hg, Cl	+ 31,4	—
K, I	+ 80,1	+ 75	Hg, Br	+ 24,1	—
K, F	+ 109,5	+ 113,1	Hg, I	+ 14,1	—
Na, Cl	+ 97,6	+ 96,4	Hg, Cl_2	+ 53,3	+ 50
Na, Br	+ 85,8	+ 83,9	Hg, Br_2	+ 40,5	—
Na, I	+ 69,1	+ 70,3	Hg, I_2	+ 24,2	—
Na, F	+ 109	+ 108,4	Cu, Cl	+ 32,9	—
N, H_4, Cl	+ 75,8	+ 71,9	Cu, Br	+ 25	—
N, H_4, Br	+ 65,4	+ 61	Cu, I	+ 16,3	—
N, H_4, I	+ 49,3	+ 45,8	Cu, Cl_2	+ 51,6	+ 62,7
Li, Cl	+ 93,8	+ 102,2	Cu, Br_2	+ 32,6	+ 40,8
Ca, Cl_2	*+ 169,8*	+ 187,2	Cd, Cl_2	+ 93,2	+ 96,2

Substanz.	Bildungswärme.		Substanz.	Bildungswärme.	
	fest.	gelöst.		fest.	gelöst.
Cd, Br_2	+ 75,2	+ 75,6	Au, Br	— 0,1	—
Cd, I_2	+ 48,8	+ 47,9	Au, I	— 5,5	—
Pb, Cl_2	+ 82,8	+ 76	Au, Cl_3	+ 22,8	+ 27,3
Pb, Br_2	+ 64,5	+ 54,5	Au, Br_3	—	+ 5,1
Pb, I_2	+ 39,8	—	Sn, Cl_2	+ 80,8	+ 81,1
Ag, Cl	+ 29,4	—	Sn, Cl_4	+ 127,3	+ 157,2
Ag, Br	+ 22,7	—	Pt, Cl_4	+ 59,8	+ 79,4
Ag, I	+ 13,8	—	Pt, Br_4	+ 42,4	+ 52,3
Au, Cl	+ 5,8	—			

B. Sulfide.

K_2, S	+ 101,2	+ 111,2	Fe, S, nH_2 O	+ 23,8	—
K, H, S	+ 62,3	+ 63,1	Co, S, nH_2 O	+ 19,7	—
Na_2, S	+ 87	+ 102	Ni, S, H_2 O	+ 17,4	—
Na, H, S	+ 54	+ 58,4	Zn, S, nH_2 O	+ 39,6	—
Ba, S	+ 98,3	—	Cd, S, nH_2 O	+ 32,4	—
Sr, S	+ 97,4	—	Cu, S	(+ 8,1) [1]	—
Ca, S	+ 89,6	—	Cu_2, S	+ 18,3	—
Mg, S	+ 77,6	—	Hg, S	(+ 4,8) [1]	—
Al_2, S_3	+ 122,4	—	Ag_2, S	(+ 3,3) [1]	—
Mn, S, n H_2O	+ 44,4	—	Pb, S	+ 18,4	—

[1]) Nicht sicher.

C. Oxysalze.

Karbonate (C. Diamant).

K_2, C, O_3	+ 278,4	+ 284,9	Cd, C, O_3	+ 179,2	—
Na_2, C, O_3	+ 269,9	+ 275,4	Ag_2, C, O_3	+ 120,2	—
Ba, C, O_3	+ 280,5	—	Pb, C, O_3	+ 166,9	—
Sr, C, O_3	+ 277,5	—	K, H, C, O_3	+ 232,9	+ 227,6
Ca, C, O_3	+ 267,7	—	Na, H, C, O_3	+ 227	+ 223,7
[illegible], *C*, *O_3*	*+ 210,8*	—			

Substanz.	Bildungswärme.	
	fest.	gelöst.
Sulfate.		
K_2, S, O_4	+ 344,6	+ 338,2
K, H, S, O_4	+ 277,5	+ 273,7
Na_2, S, O_4	+ 328,4	+ 329
Na, H, S, O_4	+ 267,8	+ 266,6
N_2, H_8, S, O_4	+ 282,2	+ 279,7
Mg, S, O_4	+ 302,3	+ 322,6
Ba, S, O_4	+ 338,1	—
Ca, S, O_4	+ 318,4	+ 318,4
Sr, S, O_4	+ 331	—
Zn, S, O_4	+ 230	+ 248,5
Mn, S, O_4	+ 249,9	+ 263,7
Co, S, O_4	—	+ 230,5
Ni, S, O_4	—	+ 229,7
Fe, S, O_4	—	+ 235,6
Cu, S, O_4	+ 182,8	+ 198,4
Cd, S, O_4	+ 221,2	+ 231,9
Ag_2, S, O_4	+ 167,3	+ 162,8
Pb, S, O_4	+ 216,2	—
Nitrate.		
K, N, O_3	+ 119,5	+ 111
$Na, N O_3$	+ 111,3	+ 106,3
N, H_4, N, O_3	+ 88	+ 81,8
Ba, N_2, O_6	+ 226,2	+ 216,8
Sr_2, N_2, O_6	+ 219,8	+ 215,2
Ca, N_2, O_6	+ 202,6	+ 206,6
$g, N_2, O_6, 6H_2 O$	+ 210,5	+ 206,3
$r, N_2, O_6, 4H_2 O$	+ 227,7	+ 215,2

Substanz.	Bildungswärm	
	fest.	gel
$Ca, N_2, O_6, 4H_2 O$	+ 213,8	+ 2
$Zn, N_2, O_6, 6H_2 O$	+ 138,1	+ 1
$Cu, N_2, O_6, 6H_2 O$	+ 93	+
$Cd, N_2, O_6, 4H_2 O$	+ 121,1	+ 1
Pb, N_2, O_6	+ 105,5	+
Ag, N, O_3	+ 28,7	+
Andere Salze.		
K, O, Cl		+
$K, Cl\,O_3$	+ 95	+
K, Cl, O_4	+ 113,1	+ 1
K, Br, O_3	+ 84,1	+
K, I, O_3	+ 124,5	+ 1
Na, O, Cl	—	+
Na, Cl, O_3	+ 86,8	+
Na_2, S, O_3	+ 260,5	+ 2
Na_2, S_2, O_6	+ 398,9	+ 3
Na_2, H, P, O_4	+ 413,9	+ 4
N, H_4, N, O_2	+ 64,9	+
K, Mn, O_4	+ 195	+ 1
Bi, Cl_3	+ 90,6	—
Bi, O, Cl	+ 88,2	—
$Na_2, Pt, Cl_6\, 6H_2 O$	+ 288,3	+ 2
K, C, N	+ 29,8	+
Na, C, N	+ 25,5	+
Hg, C_2, N_2	— 52	—
Ag, C, N	— 31,2	—
AgCN, KCN Aq	—	+
K, O, C, N	+ 34,3	+

Verbrennungs- und Bildungswärme einiger organischen Substanzen.

C = Diamant.

Substanz.	Formel.	Verbrenn. wärme.	Bildungs-wärme. Vol. konst.	Beobachter.
		GESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE.		
Methan	$C\,H_4$	+ 213,8	+ 16,5	Thomsen
Aethan	$C_2\,H_6$	+ 370,5	+ 22,1	"
Propan	$C_3\,H_8$	+ 529,2	+ 25,4	"
Butan	$(CH_3)_3\,CH$	+ 687,2	+ 29,1	"
Pentan	$(CH_3)_4\,C$	+ 847,1	+ 31,5	"
Hexan (flüssig) . .	$C_6\,H_{14}$ (normal)	+ 989,2	+ 53,2	Stohmann
Heptan (flüssig) . .	$C_7\,H_{16}$ (normal)	+ 1137,5		Luginin
		UNGESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE.		
Aethylen	$C_2\,H_4$	+ 333,4	— 12,8	Thomsen
Propylen	$C_3\,H_6$	+ 492,7	— 6,0	"
Isobutylen	$C_4\,H_8$	+ 650,6	— 1,9	"
Amylen (gasf.) . .	$C_5\,H_{10}$	+ 807,6	+ 3,1	"
Diallyl	$C_6\,H_{10}$	+ 932,8	— 27,8	"
Acetylen	$C_2\,H_2$	+ 315,0	— 58	Berthelot
Allylen	$C_3\,H_4$	+ 467,6	— 48,9	Thomsen
		HALOGENDERIVATE.		
Chlormethyl	$CH_3\,Cl$	+ 164,8	+ 19,2	Thomsen
Chloraethyl	$C_2\,H_5\,Cl$	+ 321,9	+ 24,2	"
Chlorpropyl	$C_3\,H_7\,Cl$	+ 480,2	+ 27,8	"
Chlorisobutyl . . .	$C_4\,H_9\,Cl$	+ 637,9	+ 32,2	"
Vinylchlorid	$C_2\,H_3\,Cl$	+ 286,2	— 7,9	"
Chloroform	$CH\,Cl_3$	+ 70,5	+ 20,9	"
Kohlenstofftetra-chlorid	$C\,Cl_4$		+ 18,4	"

Substanz.	Formel.	Verbrenn. wärme.	Bildungs-wärme. Vol. konst.	Beobachter.
Brommethyl. . . .	$CH_3\,Br$	+ 184,7	+ 11,6	„
Bromaethyl	$C_2\,H_5\,Br$	+ 341,8	+ 16,6	„
Brompropyl	$C_3\,H_7\,Br$	+ 499,3	+ 21,1	„
Bromamyl	$C_5\,H_{11}\,Br$		+ 27,1	Berthelot
Allylbromid	$C_3\,H_5\,Br.$	+ 462,1	— 9,6	Thomsen
Aethylenbromid. . (gasförmig).	$C_2\,H_4\,Br_2$		+ 15	Berthelot
Iodmethyl	$CH_3\,I$	+ 201,5	— 4,7	Thomsen
Iodaethyl	$C_2\,H_5\,I$	+ 359,2	— 0,6	„

Alkohole (gasförmig).

Substanz.	Formel.	Verbrenn. wärme.	Bildungs-wärme. Vol. konst.	Beobachter.
Methylalkohol. . .	$CH_3\,OH$	+ 182,2	+ 47,9	Thomsen
Aethyl „	$C_2\,H_5\,OH$	+ 340,5	+ 51,5	„
Propyl „	$C_3\,H_7\,OH$	+ 498,6	+ 56	
Isobutyl „	$C_4\,H_9\,OH$	+ 658,5	+ 57,5	„
Isoamyl „	$C_5\,H_{11}\,OH$	+ 820,1	+ 58	„
Allyl „	$C_3\,H_5\,OH$	+ 464,8	+ 21,6	„
Propargyl „	$C_3\,H_3\,OH$	+ 431,1	— 12,7	„

Säuren.

Substanz.	Formel.	Verbrenn. wärme.	Bildungs-wärme. Vol. konst.	Beobachter.
Gasförmig: Ameisensäure	$CH_2\,O_2$	+ 69,4	+ 92,8	Thomsen
Gasförmig: Essig „	$C_2\,H_4\,O_2$	+ 225,4	+ 98,6	„
Gasförmig: Propion „	$C_3\,H_6\,O_2$	+ 386,5	+ 99,1	„
Caprin „	$C_{10}\,H_{20}\,O_2$	+ 1455,6		Stohmann
Laurin „	$C_{12}\,H_{24}\,O_2$	+ 1747,6		„
Myristin „	$C_{14}\,H_{28}\,O_2$	+ 2052,9		„
Palmitin „	$C_{16}\,H_{32}\,O_2$	+ 2361,9		„
…earin „	$C_{18}\,H_{36}\,O_2$	+ 2677,8		„
…l „	$C_2\,H_2\,O_4$	+ 60,2	+ 196,7	„
…lon „	$C_3\,H_4\,O_4$	+ 207,3		„
…ernstein „	$C_4\,H_6\,O_4$	+ 356,8		„
Wein „	$C_4\,H_6\,O_6$	+ 261,8		„

Substanz.	Formel.	Verbrenn. wärme.	Bildungs- wärme. Vol. konst.	Beobachter.
		Andere Substanzen.		
Dimethylaether . . (gasf.)	$(CH_3)_2\ O$	+ 349,4	+ 42,7	Thomsen
Diaethylaether . . (gasf.).	$(C_2\ H_5)_2\ O$	+ 659,6	+ 56,5	„
Glycerin	$C_3\ H_5\ (OH)_3$	+ 396,8		Stohmann
Acetaldehyd . . . . (gasf.).	$C_2\ H_4\ O$	+ 281,9	+ 42,5	Thomsen
Blausäure (gasf.) .	C N H	+ 158,6	— 30,2	„
Cyan (gasf.)	$(CN)_2$	+ 259,6	— 71	„
Acetonitril (gasf.) .	$C\ H_3\ CN$	+ 312,1	— 21,6	„
Methylamin (gasf.)	$CH_3\ NH_2$	+ 258,3	+ 5,7	„
Dimethylamin . . . (gasf.)	$(CH_3)_2\ NH$	+ 420,5	+ 5,6	„
Harnstoff	$CO\ (NH_2)_2$	+ 152,2	+ 77,5	Stohmann
Mercaptan (gasf.) .	$CH_3\ SH$	+ 298,8	+ 5,4	Thomsen
Benzol	$C_6\ H_6$	+ 787,8	— 17,1 (gasf.) — 9,1 (flüss.)	Stohmann
Phenol (fest.) . . .	$C_6\ H_5\ OH$	+ 731,9		„
Benzoësäure	$C_7\ H_6\ O_2$	+ 770,5		„
Phatalsäure	$C_8\ H_6\ O_4$	+ 771,9		„
Salicylsäure	$C_7\ H_6\ O_3$	+ 729,5		„
Thiophen (gasf.) . .	$C_4\ H_4\ S$	+ 610,6	— 26,2	Thomsen
Dextrose	$C_6\ H_{12}\ O_6$	+ 673,7		Stohmann
Rohrzucker	$C_{12}\ H_{22}\ O_{11}$	+ 1352,7		„
Cellulose	$C_6\ H_{10}\ O_5$	+ 678,0		„
Stärke	$C_6\ H_{10}\ O_5$	+ 677,5		„

Molekulare Verdampfungswärme einiger organischen Verbindungen.

Schwefelkohlenstoff	6,4 Cal.	Chloroform	7,3 Cal.
Aethylalkohol	9,8 "	Kohlenstofftetrachlorid	7,2 "
Amyl "	10,7 "	Chloraethyl.	6,45 "
Aldehyd	6,0 "	Brom "	7,5 "
Aceton	7,5 "	Iod "	0,8 "
Chloral	8,0 "	Aethylenbromid . . .	8,2 "
Chloralhydrat	21,9 "	Methylalkohol	8,45 "
Ameisensäure	5,6 "	Buttersäure	10,1 "
Essigsäure	7,25 "	Valeriansäure	10,6 "
Blausäure	5,7 "	Aether	6,7 "
Benzol	7,2 "		
Iodmethyl	6,5 "		

Neutralisationswärme von Basen.

Die Lösungen enthalten zwei Aequivalente Base oder Säure gelöst in 400 Mol. Wasser.
Viele Basen jedoch sind nicht löslich.

Basen.	H_2SO_4, Aq	2 ClH, Aq	$2NO_3H$, Aq	$C_2H_4O_2$, Aq
2 Na OH, Aq	31,4	27,5	27,4	26,8
2 K OH, Aq	31,3	27,5	27,5	26,6
2 Li OH, Aq	31,3	27,7	27,8	—
$2NH_3$, Aq	28,2	24,4	24,6	23,8
$Ba(OH)_2$, Aq	(36,9)	27,8	28,2	26,8
$Sr(OH)_2$, Aq	30,7	27,6	27,8	26,6
$Ca(OH)_2$, Aq	31,1	27,6		26,8
$Mg(OH)_2$	31,1	27,7	27,6	—
$Mn(OH)_2$	26,5	23,0	23,0	22,6
$Ni(OH)_2$	26,3	22,6	—	—
$Co(OH)_2$	24,7	21,1	—	—

Basen.	H_2SO_4Aq	$2ClH, Aq$	$2NO_3H, Aq$	$C_2H_4O_2Aq$
$Fe(OH)_2$	24,9	21,4	—	—
$Zn(OH)_2$	23,5	19,9	19,9	18,0
$Cd(OH)_2$	23,8	20,3	20,6	—
$Cu(OH)_2$	18,4	14,9	14,9	12,8
PbO	(23,4)	(16,8)	17,8	15,5
HgO	—	18,9	6,4	—
Ag_2O	14,5	(42,5)	10,9	—
$^2/_3\,Al(OH)_3$	21,0	18,6	—	—
$^2/_3\,Cr(OH)_3$	16,4	13,7	—	—
$^2/_3\,Fe(OH)_3$	11,2	11,2	11,3	8,0
SnO		2,8	—	

Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Bildung unlöslicher Salze. Bei solchen Neutralisationen hat man:

Wärmeentwicklung = Neutralisationswärme + Präzipitationswärme.

Neutralisation von Säuren durch Natron.

1 Molekel der Säure wird mit *a* Aequiv. Natron, beide in verdünnter Lösung, gemischt.

Säure.	a = ½	a = 1	a = 2	a = 3	a = 4	a = 6
HCl	6,87	13,74	13,74	—	—	—
HBr	6,87	13,75	13,75	—	—	—
HI	6,84	13,68	13,68	—	—	—
HNO_3	6,84	13,68	13,68	—	—	—
$HClO_3$	6,88	13,76	13,76	—	—	—
$HBrO_3$	6,89	13,78	13,78	—	—	—
HIO_3	6,9	13,81	13,81	—	—	—
$HClO_4$	7,18	14,35	14,35	—	—	—
HF	—	16,27	16,27	—	—	—
H_3PO_2	7,60	15,20	15,40	—	—	—

Säure.	a = ½	a = 1	a = 2	a = 3	a = 4	a = 6
$C_2 H_4 O_2$	—	13,40	—	—	—	—
$C H_2 O_2$	—	13,45	—	—	—	—
$C_3 H_6 O_2$	—	13,48	—	—	—	—
$H C N$	1,37	2,77	2,77	—	—	—
$H_2 S O_4$	—	14,6	31,0	31,0	—	—
$H_2 S O_3$	—	15,9	29,0	—	—	—
$H_2 Cr O_4$	—	13,13	24,7	—	25,2	—
$H_3 P O_3$	7,43	14,8	28,4	28,9	—	—
$H_3 P O_4$	7,3	14,8	27,1	34,0	—	—
$H_3 As O_4$	7,36	15,0	27,6	35,9	—	—
$H_2 C O_3$	—	11,0	20,2	20,6	—	—
$(C O O H)_2$	6,9	13,8	28,3	—	28,5	—
$C_2H_4 (COOH)_2$	—	12,4	24	24,1	—	—
Apfelsäure	—	13,	26,17	—	—	—
Weinsäure	—	12,4	25,3	25,8	—	—
Citronensäure	—	12,67	25,4	38,9	—	41,7
$H_2 Si O_3$	3,2	4,3	5,2	—	5,4	—
$H_2 B O_4$	6,4	11,1	20,0	—	—	20,6

Lösungswärme.

Wenn eine Grammolekel der Substanz sich in die angegebene nge Wasser bei 18⁰ löst, so entwickelt sich die angegebene Menge lorien.

Gelöster Körper.	Menge Wasser in Mol.	Wärme-entwicklung in Cal.	Gelöster Körper.	Menge Wasser in Mol.	Wärme-entwicklung in Cal.
$Na Cl$	200	— 1,18	$K Br$	200	— 5,08
$K Cl$	200	— 4,4	$Na Br + 2 H_2 O$	200	— 4,7
$NH_4 Cl$	200	— 3,9	$Na Br$	200	— 0,19
$Ba Cl_2 + 2 H_2 O$	400	— 4,8	$K I$	200	— 5,1
$Ba Cl_2$	400	+ 2,1	$Na I + 2 H_2 O$	200	— 4,0
			$Na I$	200	+ 1[illegible]

Gelöster Körper.	Menge Wasser in Mol.	Wärme-entwick-lung in Cal
$CaCl_2 + 6H_2O$	400	− 4,34
$CaCl_2$	„	+ 17,4
$CaBr_2$	„	+ 24,5
CaI_2	„	+ 27,7
$MgCl_2 + 6H_2O$	„	+ 2,9
$MgCl_2$	„	+ 35,9
$MnCl_2 + 4H_2O$	„	+ 1,5
$MnCl_2$	„	+ 16,0
$FeCl_2 + 4H_2O$	„	+ 2,7
$FeCl_2$	„	+ 17,9
$FeCl_3 + 12H_2O$	„	+ 11,3
$FeCl_3$	„	+ 63,3
$CoCl_2 + 6H_2O$	„	− 2,9
$CoCl_2$	„	+ 18,3
$NiCl_2 + 6H_2O$	„	− 1,1
$NiCl_2$	„	+ 19,2
$ZnCl_2$	„	+ 15,6
$ZnBr_2$	„	+ 15
ZnI_2	„	+ 11,3
$CuCl_2 + 2H_2O$	„	+ 4,2
$CuCl_2$	„	+ 11,1
$HgCl_2$	„	− 3,3
$PbCl_2$	„	− 6,8
$SnCl_2 + 2H_2O$	„	− 5,4
$SnCl_2$	„	+ 0,3
$SnCl_4$	300	+ 29,9
$AuCl_3 + 2H_2O$	„	− 1,7
$AuCl_3$	„	+ 4,5
$PtCl_4 + 4H_2O$	„	− 1,7
$PtCl_4$	„	+ 19,6

Gelöster Körper.	Menge Was-er in Mol.
$NaNO_3$	200
KNO_3	200
NH_4NO_3	200
$Ba(NO_3)_2$	400
$Sr(NO_3)_2 + 4H_2O$	„
$Sr(NO_3)_2$	„
$Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$	„
$Ca(NO_3)_2$	„
$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$	„
$Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$	„
$Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$	„
$Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$	„
$Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$	„
$AgNO_3$	200
$Pb(NO_3)_2$	400
$Na_2SO_4 + 10H_2O$	400
Na_2SO_4	„
K_2SO_4	„
$(NH_4)_2SO_4$	„
$CaSO_4 + 2H_2O$	„
$CaSO_4$	„
$MgSO_4 + 7H_2O$	„
$MgSO_4$	„
$MnSO_4 + 5H_2O$	„
$MnSO_4$	„
$FeSO_4 + 7H_2O$	„
$CoSO_4 + 7H_2O$	„
$NiSO_4 + 7H_2O$	„
$ZnSO_4 + 7H_2O$	„
$ZnSO_4$	„
$CdSO_4 + \frac{8}{3}H_2O$	„

1) Eigentlich schwach r

Gelöster Körper.	Menge Wasser in Mol.	Wärme-entwicklung in Cal.
$Cd\,SO_4$	400	+ 10,7
$Cu\,SO_4 + 5\,H_2O$	"	— 2,7
$Cu\,SO_4$	"	+ 15,8
$Ag_2\,SO_4$	"	— 4,5
$K_2SO_4, Al_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$	2400	— 20,2
$K_2SO_4, Cr_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$	1600	— 22,3
....	....	....
$K_2\,CO_3$	400	+ 6,5
$K_2\,CO_3 + 3\,H_2O$	"	— 3,8
$K\,H\,CO_3$	"	— 5,3
$Na_2\,CO_3$	"	+ 5,6
$Na_2\,CO_3 + 10\,H_2O$	"	— 16,1
$Na\,H\,CO_3$	"	— 4,3

Gelöster Körper.	Menge Wasser in Mol.	Wärme-entwicklung in Cal.
Lösungswärme in der fast gesättigten Lösung.		
$N\,H_4\,Cl$	—	— 3,88
$K\,Cl$	—	— 3,5
$Na\,Cl$	—	— 0,2
$(N\,H_4)_2\,SO_4$	—	— 1,4
$Na\,NO_3$	—	— 2,5
$N\,H_4\,NO_3$	—	— 3,5
$Mg\,SO_4 + 7\,H_2O$	—	— 4,4
$Cu\,Cl_2 + 2\,H_2O$	—	— 3,0
$Ca\,Cl_2 + 6\,H_2O$	—	— 8,4

Probleme.

1. Wie gross ist die Wärmemenge, welche sich entwickelt bei der Vereinigung von 100 Gr. Na_2CO_3 mit soviel Wasser, dass das Hydrat $Na_2\,CO_3$, $10\,H_2O$ gebildet wird?

2. Man berechne die Reaktionswärme des Vorganges: $Pb(NO_3)_2$ Aq + H_2SO_4 Aq = $PbSO_4$ + 2 HNO_3 Aq.

3. Ebenso die Reaktionswärme von
$AgNO_3$ Aq + ClH Aq = AgCl + HNO_3 Aq.

4. Wieviel Wärme entwickelt sich bei der Vereinigung von C_2H_4 mit gasförmigem Brom, wenn das Volum konstant gehalten wird?

5. Man berechne die Wärmeentwicklung, welche die Auflösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure begleitet.

6. Wie gross ist die Bildungswärme von Dipropargyl bei konstantem Druck, wenn die Verbrennungswärme + 882,9 Cal. beträgt?

7. Berthelot verbrannte C_2Cl_6 in Gegenwart von Wasser nach der Gleichung:

$$C_2 Cl_6 + O + Aq = 2 CO_2 + 6 ClH Aq$$

und fand eine Wärmeentwicklung von + 131,2 Cal. Wie gross ist die Bildungswärme von C_2Cl_6?

8. 20 cc einer 10-prozentigen Kupferchoridlösung werden mit überschüssigem Eisenfeilicht geschüttelt bis zur vollständigen Fällung des Kupfers. Man berechne annähernd die Temperatursteigerung des Wassers, indem man das spezifische Gewicht, sowie die spezifische Wärme der Flüssigkeit = 1 setzt, und den Wärmewert des Eisens und des Kupfers vernachlässigt

9. Ein Calorimeter enthält 350 cc einer zehntel-normal ClH-Lösung. Man mischt dieselbe mit 250 cc einer zur Neutralisation ausreichenden NaOH-Lösung von der gleichen Temperatur. Wie gross ist die Temperatursteigerung?

10. 350 cc einer zehntel-normal H_2SO_4-Lösung werden mit 250 cc einer fünftel-normal Na OH-Lösung von der selben Temperatur gemischt. Wie gross ist die Temperatursteigerung?

§ 33. **Prinzip der grössten Arbeit.**

Substanzen, welche chemisch auf einander einwirken können, streben, wenn sie ihrer freien wechselseitigen Wirkung überlassen sind, der Produktion desjenigen Systemes zu, das sich mit der grössten Wärmeentwicklung bildet.

Andere Formulierung. Von den möglichen ...en, welche ein System von Stoffen veranlassen

kann, tritt diejenige ein, welche die grösste Wärmeentwicklung gibt.

Beispiele. Wenn man ein System hat, aus Kalium, Chlor und Iod zusammengesetzt, so bildet sich *nicht* K I, sondern K Cl, denn

$$K + I = KI \ldots . + 80,1 \text{ Cal.}$$

und $$K + Cl = KCl. \ldots + 105,6 \text{ »}$$

Das System (KI + Cl) wird sich in das System (KCl + I) umwandeln, denn,

$$KI + Cl = KCl + I \ldots . + 25,5 \text{ Cal.}$$

Säuren und Basen wirken auf einander ein, denn die Salzbildung ist von Wärmeentwicklung begleitet, z. B.

$$KOH\,Aq + ClH\,Aq = KCl\,Aq + H_2O \ldots . + 13,7 \text{ Cal.}$$

Gasförmiges Chlor zersetzt Wasserdampf *nicht*, denn bei 100° *würde*

$$H_2O \text{ (Gas)} + 2\,Cl \text{ (Gas)} = 2\,ClH \text{ (Gas)} + O \text{ (Gas)} \quad - 14 \text{ Cal. geben,}$$

da H_2, O (Gas) bei 100° = + 58 Cal., und Cl, H (Gas) = + 22 Cal.

Bei Zimmertemperatur jedoch wird *flüssiges* Wasser, obgleich sehr langsam, von Chlor zersetzt, weil

$$H_2O \text{ (flüssig)} + ClH \text{ (Gas)} + Aq = 2\,ClH\,Aq + O \text{ (Gas)} \ldots . . + 10 \text{ Cal.,}$$

denn

Cl, H (Gas) = + 22 Cal.; ClH, Aq = + 17,2 Cal. und H_2O (fl.) = + 68,4 „

Kupfer verdrängt das Eisen nicht aus einer Lösung von Eisenchlorid, die umgekehrte Substitution jedoch kommt wohl vor, denn

$$Fe \text{ (fest)} + Cu\,Cl_2\,Aq = Fe\,Cl_2\,Aq + Cu \text{ (fest)} \ldots + 37,3 \text{ Cal.}$$

Bemerkung. Die Anwendung dieses Prinzips — welches zuerst von J. Thomsen ausgesprochen aber bald aufgegeben, nachher von Berthelot aufgenommen und dreissig Jahre verteidigt wurde — ist ungemein ausgedehnt und wichtig, ungeachtet der erheblichen Fehler, welche demselben anhaften. Der Grundgedanke ist dieser, dass chemische *Wirkungen sich nur vollziehen*, wenn Wärme dabei entwickelt

wird. Freilich ist dieser Gedanke nur dann von Nutzen, wenn man die bei niedriger Temperatur verlaufenden Reaktionen betrachet; in der That hat Van 't Hoff gezeigt, dass dem Prinzipe grössere Gültigkeit gebührt, je mehr man dem absoluten Nullpunkte nahe kommt.

Die Formulierung des Prinzips schliesst eine Schwierigkeit ein, indem die Bedingung hinzu gehört, dass die Stoffe, ihrer *freien* wechselseitigen Wirkung überlassen, reagieren sollen, ohne Dazwischenkunft eines äusseren Einflusses, einer äusseren Energie. Aeussere Einflüsse aber existieren schon immer bei den gewöhnlichen Verhältnissen, nämlich die Temperatur und der Druck der Umgebung. Es soll hier bemerkt werden, dass die Allgemeingültigkeit des Prinzips vor einigen Jahren auch von Berthelot selbst aufgegeben wurde.

§ 34. Anwendung des Prinzips der grössten Arbeit.

a. Gesetz der gleichzeitig verlaufenden Reaktionen.

Eine Reaktion tritt eher ein, wenn ihre Produkte sofort eine zweite Reaktion ausüben können.

Bemerkung. Dieses Gesetz umfasst die Erscheinungen der Wirkung der Elemente im sogenannten *statu nascendi*, sowie diejenigen, welche in früheren Zeiten den *prädisponierenden Affinitäten* zugeschrieben wurden. — Das Gesetz lässt sich aus dem Prinzip der grössten Arbeit herleiten, indem der zweiten Reaktion eine besondere Wärmeentwicklung zukommt, welche zu der ersten Reaktion addiert wird. Infolgedessen wird die Reaktionswärme erhöht; von einem negativen Werte kann sie zu einem positiven sich erheben, oder auch von einem positiven, jedoch geringen Werte zu einem positiven von grossem Werte, sodass schliesslich die gesamte Reaktionswärme eine grosse Calorienzahl enthält.

Erstes Beispiel.

Schon wurde gesagt, dass Chlor auf Wasserdampf *nicht einwirkt*, sondern wohl auf flüssiges Wasser.

In letzterem Falle kann das gebildete ClH sich sofort in Wasser lösen, welcher Vorgang von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet ist.

Diese Wirkung geht jedoch sehr langsam. Wenn man aber dem ClH oder dem Sauerstoff die Gelegenheit bietet, sofort eine chemische Wirkung auszuüben, so hat die Zersetzung des Wassers einen schnellen Verlauf.

Also, die Reaktion:

$$H_2O \text{ (flüssig)} + ClH + Aq = 2\,ClH\,Aq + O \ldots + 10 \text{ Cal.}$$

verläuft langsam, jedoch die Reaktion:

$$H_2O(\text{fl.}) + SO_2Aq + 2\,Cl(\text{Gas}) = H_2SO_4\,Aq + 2\,ClH\,Aq \ldots + 73{,}7 \text{ Cal.}$$

findet gleich statt.

Die letztere Reaktion gibt ein Beispiel von der Wirkung des Sauerstoffs im *statu nascendi* ab, und vielleicht ist die Erscheinung in der That daraus zu erklären, dass jenes Element sich im Atomzustand entwickelt und sofort einwirken kann, bevor die Vereinigung zu Molekeln stattgefunden hat. Diese Erklärung mag richtig sein, gewiss ist jedenfalls, dass die geringe Reaktionswärme der Einwirkung:

$$H_2O + Cl_2 = 2\,HCl\,Aq + O \ldots + 10 \text{ Cal.}$$

um die beträchtliche Wärmemenge der Reaktion:

$$SO_2\,Aq + O = H_2\,SO_4\,Aq \ldots + 63{,}7 \text{ Cal.}$$

vermehrt wird.

In diesem Falle wurde die zweite Reaktion durch den Sauerstoff hervorgerufen; man kann aber auch die Salzsäure zu einer zweiten Wirkung verwerten. Wenn man KOH in Wasser gelöst hat, so kann folgender zweiter Vorgang eintreten:

$$KOH\ Aq + ClH\ Aq = K\,Cl\ Aq + H_2O \ldots + 13{,}7 \text{ Cal.};$$

beide Reaktionen zusammen würden also ergeben:

$$2\,KOH\,Aq + Cl_2 = 2\,K\,Cl\,Aq + H_2O + O \ldots + 37{,}4 \text{ Cal.}$$

Die Einwirkung ist jedoch noch nicht vollendet. Denn der Sauerstoff verbindet sich mit KCl unter Bildung von KClO:

$$KCl\,Aq + O = KClO\,Aq \ldots\ldots -12 \text{ Cal.},$$

und schliesslich ist die gesamte Reaktion also:

$$2\,KOH\,Aq + Cl_2\,(Gas) = KCl\,Aq + KClO\,Aq + H_2O \ldots\ldots + 25{,}4 \text{ C}$$

Die Bildung des KClO führt also zu einer *Verringerung* der Reaktionswärme. Zwar ist dieselbe noch beträchtlich grösser, als die Einwirkung des Chlors auf Wasser ergibt, dennoch soll man es als einen Mangel an logischer Strenge bei dem Prinzip der grössten Arbeit betrachten, dass eine Nebenwirkung, wie die Bildung des KClO eintreten kann, wenn es auch schon gelingt solche Reaktionen in eine Regel zu fassen.

Zweites Beispiel.

Braunstein und verdünnte Schwefelsäure wirken *nicht* auf einander ein nach dem Schema:

$$MnO_2\,(fest) + H_2SO_4\,Aq = MnSO_4\,Aq + H_2O + O.$$

Setzt man aber Oxalsäure hinzu, so tritt die Reaktion gleich auf, indem die Oxalsäure oxydiert wird. Die erste Einwirkung ist mutmasslich von einer *negativen* Reaktionswärme begleitet; die zweite aber vermehrt diese Grösse um die sehr beträchtliche Verbrennungswärme der Oxalsäure.

In derselben Weise wird die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat durch Oxalsäure ermöglicht.

Drittes Beispiel.

Die Reaktion

$$H_2O + Aq + 2\,I = 2\,HI\,Aq + O$$

würde 42 Cal. *absorbieren*. Infolgedessen wird Wasser *von I* nac[illegible]er Gleichung *nicht* zerlegt; die Zer-

legung tritt aber sogleich ein, wenn der Sauerstoff oxydierend einwirken kann, sei es auf SO_2 unter Bildung von H_2SO_4, sei es auf $Na_2 S_2 O_3$ unter Bildung von $Na_2 S_4 O_6$ und Na I, sei es auf arsenige Säure unter Bildung von $As_2 O_5$.

b. Das Vorhersagen der Reaktionen.

Folgende Regeln werden oft bestätigt:

α) A und B werden sich verbinden, wenn A,B = + q Cal.

Denn, wenn A,B = + q Cal.,

ist A + B = AB .... + q Cal.

und wird das System (A + B) der Form AB zustreben, und die Form (A + B) labil sein.

Beispiel: KCl bildet sich unmittelbar aus K und Cl; und K, Cl = + 105,6 Cal.

β) A und B werden *nicht* unmittelbar zu einer Verbindung zusammentreten, wenn A, B = — q Cal., denn in diesem Falle ist

A + B = — AB .... — q Cal.,

und das System (A + B) wird bei dieser Form beharren.

Beispiel: Chlor und Stickstoff vereinigen sich nicht unmittelbar; NCl_3 = — 38,5 Cal.

γ) A wird B aus seiner Verbindung mit C verdrängen, wenn (A, C — B, C) = + q Cal., denn in diesem Falle hat man:

A + B C = A C + B .... + q Cal.,

und das System (A + B + C) strebt der Form (A C + B) zu, indem die Form (A + BC) labil ist.

Beispiel:

K I (fest) + Cl (Gas) = K Cl (fest) + I (fest) ... + 25,5 Cal,

K, Cl = 105,6 Cal. K I = + 80,1 Cal.

Die umgekehrte Reaktion tritt nur unter *speziellen Bedingungen ein.*

δ) A B und C D treten zu einer doppelten Zerzetzung zusammen:

$$AB + CD = AC + BD,$$

$$\text{wenn } (A, C + B, D) > (A, B + C, D)$$

$$\text{und also } (A, C + B, D) - (A, B + C, D) = + q \text{ Cal},$$

denn in diesem Falle wird das System (A + B + C + D) der Form (A B + C D) die Form (A C + B D) vorziehen.

c) Bestätigung obiger Regeln von der Erfahrung.

Wenn man nur Reaktionen betrachtet, welche bei Zimmertemperatur oder bei einer nicht sehr davon abweichenden Temperatur verlaufen, so finden die obigen Regeln in der Erfahrung ziemlich wohl ihre Bestätigung. Die Bildungswärme der Chloride ist grösser als die der korrespondierenden Bromide und Jodide, und in der That werden Brom und Jod häufig vom Chlor aus ihren Verbindungen verdrängt. Die Bildungswärme der Metalle mit den Halogenen folgt der Regel, dass jene am grössten ist bei den stark positiven Metallen und weniger ist nach dem Masse der Positivität des Metalls; diese Erscheinung schliesst sich der Regel an, dass die schwach positiven Metalle von den stark positiven aus ihren Verbindungen verdrängt werden. — Die Prozesse der Salzbildung aus Säuren und Basen sind doppelte Zersetzungen, bei denen die Summe der Bildungswärmen der Produkte grösser ist als diejenige der Substanzen des Anfangszustandes, und wirklich treten dergleichen Salzbildungen häufig ohne Schwierigkeit auf.

d) Bildung von Verbindungen mit negativer Bildungswärme.

Die Bildung solcher Verbindungen wird dadurch *ermöglicht,* dass sie als Nebenprodukte einer Reaktion

auftreten, deren übrige Produkte eine grosse Bildungswärme haben. Zwar ist in diesen Fällen die Reaktionswärme nicht möglichst gross — denn sie wäre grösser, wenn das Nebenprodukt sich nicht bildete —, dennoch kann sie positiv sein.

Beispiele.

Bildung des Kaliumhypochlorits (S. 88).

Bildung des Stickstofftrichlorids.

$$N,Cl_3 = -38 \text{ Cal.}$$

Diese Substanz bildet sich, wenn man Chlor in eine Lösung von Chlorammonium führt.

$$NH_4\,Cl\,Aq + 6\,Cl = 4\,Cl\,H\,Aq + N\,Cl_3.$$

$$N,H_4,Cl,Aq = +71{,}9 \text{ Cal.}; \; 4\,Cl,H,Aq = +156{,}8 \text{ Cal.}$$

Die Reaktionswärme ist schliesslich doch noch + 46,9 Cal.

e. Explosibele Substanzen und Gemenge.

Systeme, deren Reaktionswärme gross ist, werden sich häufig umwandeln. Häufig auch, wenn bei einem solchen System die Reaktion an *einem* Punkte eingetreten ist, entwickelt sich dort soviel Wärme, dass die sich in der Nähe befindlichen Stellen von derselben bis auf die Temperatur erhitzt werden, welche das Eintreten der Reaktion bedingt; infolgedessen pflanzt die Reaktion sich von einem Punkte durch die ganze Masse fort. Wenn diese Fortpflanzung mit grosser Geschwindigkeit und unter grosser Druckentwickelung vorgeht, spricht man von einer Explosion. Häufig wird das Eintreten der Reaktion an einer Stelle durch einen kräftigen Druck oder Stoss ermöglicht.

Explosibele Substanzen (Verbindungen) sind solche, *welche sich mit grosser Wärmeabsorption bilden*, und

bei deren Explosion gasförmige Produkte entstehen. So z. B. NCl_3, Nitroglycerin, Acetylen. Diese Substanzen zerfallen bei Anwendung eines stellenweise wirkenden Druckes, weil dieser Druck an einer Stelle die Reaktion veranlasst, und dabei sich durch die ganze Masse verbreitet etwa, wie der Schall sich in derselben fortplanzen würde. Der Druck, der die Explosion veranlasst, ist nicht für alle Substanzen derselbe. NCl_3 und Nitroglycerin zerfallen schon bei Anwendung eines äusserst schwachen Stosses, das Acetylen hingegen erfordert einen sehr kräftigen Stoss.

Explosibele Gemenge enthalten Bestandteile, deren Reaktion viel Wärme entwickelt, indem dieselbe zugleich die Bildung gasförmiger Produkte bedingt. Beispiele: Schiesspulver, Knallgas.

Die Kraft einer Explosion wird bedingt von der Fortpflanzung der Geschwindigkeit der Reaktion, von der Wärmeentwickelung und von der Thatsache, dass die Produkte entweder alle, oder zum Teile gasförmig sind. Denn die von der Reaktion entwickelte Wärme verursacht in sehr kurzer Zeit eine sehr starke Ausdehnung der Gase. Dennoch ist die Explosion noch weit kräftiger, wenn sie nicht nur gasförmige Produkte bildet, sondern wenn dieselben auch aus festen oder flüssigen Körpern entstehen. Denn in diesem Falle wird der Druck nicht nur von der Temperaturerhöhung bedingt, sondern auch, und zwar hauptsächlich durch den Uebergang aus dem festen oder flüssigen in den gasförmigen Zustand, indem eine gewisse Masse der Substanz erst als flüssiger oder *fester* Körper einen Raum ausfüllt, und nach der *Reaktion den selben* Raum plötzlich als gasförmiger

Stoff einnimmt. Diese Zustandsveränderung veranlasst einen Druck der Substanz, dessen Betrag von der Ordnung 1000 Atmosphären ist, und jene Grösse wird häufig durch die Temperaturerhöhung mit einem wichtigen Faktor vervielfacht. Beispiele: NCl_3, Nitroglycerin, Schiesspulver.

Die theoretische Bestimmung der Grösse des Druckes und der Temperatur einer Explosion ergibt grössere Zahlen als der Versuch. Dies rührt daher, dass die Reaktion nicht vollständig verläuft, und überdies die in der Rechnung benutzten Zahlen über die Reaktionswärme und die spezifische Wärme der Produkte bei ganz anderem Drucke und ganz anderer Temperatur bestimmt worden sind als diejenigen, welche bei der Explosion auftreten.

§ 35. **Ursachen des Anfanges der Reaktionen.**

Stoffe, welche auf einander einwirken können, sind häufig längere Zeit gemischt, ohne dass eine Reaktion eintritt; der Anfang der Reaktion soll von einer speziellen Ursache veranlasst werden. Das selbe nimmt man wahr bei Substanzen mit negativer Bildungswärme: ohne spezielle Veranlassung bleiben sie in ihrem Zustande.

Beispiele: Knallgas bei Zimmertemperatur, Schiesspulver, Acetylen, das Gemenge von Eisen und Schwefel.

Die Ursache ist nicht immer die selbe: bisweilen ist es ein Stoss oder stellenweise Erhitzung, wie bei explosibelen Substanzen, Knallquecksilber, Nitroglycerin, NCl_3, und bei explosibelen Gemengen wie: Schiesspulver und Knallgas; bisweilen genügt Beleuchtung mit Magnesiumlicht, wie beim Chlorknallgas ($H_2 + Cl_2$).

Bisweilen soll die Substanz oder das Gemenge durch die ganze Masse erhitzt werden, und geht die Reaktion ohne äussere Erhitzung von selbst weiter, wenn sie einmal eingetreten ist. Beispiel: die Bildung des Chloroforms aus Chlorkalk, Calciumhydroxyd, Alkohol und Wasser.

§ 36. **Kritik des Prinzips der grössten Arbeit.**

Dieses Prinzip hat eine sehr ausgedehnte Anwendung auf Reaktionen, welche bei normalen Verhältnissen von Druck und Temperatur verlaufen, und besonders auf Reaktionen solcher Substanzen, welche sich Temperaturerhöhung gegenüber sehr stabil zeigen.

Eine Schwierigkeit jedoch wurde schon hervorgehoben: die Existenz *endothermischer* Reaktionen als Unterteil einer komplizierten Wirkung, welche, als Ganzes genommen, *exothermisch* ist. (Vgl § 34 *a* und *d*.)

Die Allgemeingültigkeit wird jedoch durch viele andere, wichtige Umstände sehr beeinträchtigt; wir wollen dieselben jetzt besprechen.

§ 37. **Endothermische bei normaler Temperatur verlaufende Reaktionen.**

Eine rein chemische endothermische Reaktion ist folgende:

NaF Aq + ClH Aq = NaCl Aq + HF Aq . . . — 2,3 Cal.

Und auch in manchen andern Fällen wird Wärme absorbiert, wenn man die Lösungen einer Säure und eines Salzes mischt. Man ist jedoch nicht genötigt nur die rein chemischen Vorgänge in Betracht zu ziehen; denn die Unterscheidung zwischen chemischen und physikalischen Prozessen lässt sich nicht immer durchführen, und, was noch wichtiger ist, die Theorie auf welche das Prinzip der grössten Arbeit sich stützt

erfordert die Gültigkeit des Prinzips auch für physikalische Zustandsänderungen. Und die Existenz mancher physikalischen *endothermischen* und doch freiwillig verlaufenden Wirkungen lässt sich leicht nachweisen.

Kältemischungen. Schnee und Kochsalz, bei 0° gemischt, ergeben eine Flüssigkeit, eine Salzlösung, deren Temperatur mehrere Grade unter 0° gelegen ist. — Festes Glaubersalz und konzentrierte Salszäure absorbieren, gemischt, eine beträchtliche Wärmemenge.

In diesen beiden Fällen hat man eine *freiwillig verlaufende und stark endothermische Wirkung.*

Lösung von Salzen in Wasser. Die Salze lösen sich meistenteils in Wasser mit Absorption von Wärme. Dennoch ist diese Wirkung eine freiwillig verlaufende.

Bemerkung. Salze, die mit Wasser kristallisierte Verbindungen bilden, lösen sich meistenteils nur dann mit Wärmeabsorption im Wasser, wenn man sie in die Flüssigkeit bringt in ihrer Verbindung mit der selben Anzahl Molekeln Kristallwasser, mit welcher sie bei normaler Temperatur kristallisieren.

Die Verdampfung der Flüssigkeiten. Viele Flüssigkeiten verdampfen bei normaler Temperatur, indem sie eine beträchtliche Menge *Verdampfungswärme* absorbieren: Wasser, Alkohol, Aether. Auch diese Zustandsänderung ist endothermisch und verläuft freiwillig.

§ 38. **Einfluss der chemischen Masse.**

Häufig kann ein Element C eine Verbindung AB zerlegen, wenn auch A, B > A, C; wenn nur die Quantität C im Verhältnis zu A B sehr gross ist. Das selbe gilt für doppelte Zersetzungen.

Beispiele. Eine geringe Menge Chlorkalium wird von einer grossen Menge Brom zerlegt unter Bildung van K Br, wiewohl

K, Cl = + 105,5 Cal., K, Br = + 95,8 Cal.

Aethylalkohol und Essigsäure, in molekularen Mengen gemischt, setzen sich nur für zwei Drittel in Wasser und Aethylacetat um, ein Drittel bleibt als Wasser und Alkohol übrig. Vermehrt man jedoch die Quantität des Alkohols oder der Säure, so wird auch die umgewandelte Menge grösser. Die Reaktionswärme ist in diesem Falle nahezu null.

Verdünnte Salzsäure, mit einer verdünnten Glaubersalzlösung gemischt, zersetzt das Salz nach einer endothermischen Reaktion, und diese Reaktion schreitet weiter, wenn man mehr Saüre hinzusetzt.

§ 39. **Dissociation.**

Verbindungen, welche sich bei normaler Temperatur nach einer exothermischen Reaktion bilden, werden häufig bei sehr hoher Temperatur zersetzt (Vergl. § 32). Diese Zersetzung aber ist eine *endothermische* Reaktion.

BEMERKUNG. Die Untersuchung der Dissociationserscheinungen wurde zuerst von Henri Sainte Claire Déville unternommen (1857).

Beispiele. Wasser, Salzsäure, Kohlensäuregas werden bei hohen Temperaturen zum Teile zersetzt Chlorammonium und viele andere Ammonsalze zerfallen in Säure und Ammoniakgas. Kohlensaurer Kalk gibt bei Erhitzung Kohlensäure aus. Auch die sogenannte *Efflorescenz*, den freiwilligen Wasserverlust kristallwasserhaltiger Salze, kann man zu den Dissociationserscheinungen rechnen.

§ 40. **Das Prinzip des beweglichen Gleichgewichts.** Dieses Prinzip ist die Zusammenfassung vieler der oben besprochenen Abweichungen des Prinzips der grössten Arbeit.

Wenn ein chemisches System von bestimmter Form auf umkehrbare Weise sich in eine andere Form umwandelt, so wird bei jeder Temperatur jede der zwei Formen in einer bestimmten Konzentration auftreten [1]).

Wenn der Uebergang der Form A in die Form B unter Wärmeentwicklung stattfindet, wird Erhöhung der Temperatur Zunahme des Stoffes von der Form A verursachen;

wenn A in B sich umwandelt unter Wärmeabsorption, wird die Erhöhung der Temperatur die Menge des Stoffes von der Form B vermehren;

wenn die Umwandlung von A in B ohne calorischen Effekt vorgeht, wird die Erhöhung der Temperatur die Verteilung des Systemes über die beiden Formen, wie dieselbe bei normaler Temperatur existierte, nicht abändern.

Bemerkung. Dieses Prinzip wurde 1884 von Van 't Hoff in die Chemie eingeführt.

Beispiele. *Dissociationserscheinungen.* Die oben besprochenen Dissociationserscheinungen sind Beispiele exothermischer Reaktionen, für welche bei Temperaturerhöhung zum Teile endothermische eintreten. Wasser bildet sich aus Wasserstoff und Sauerstoff unter grosser Wärmeentwicklung; bei hoher Temperatur jedoch

---

[1]) Für das *kondensierte* Gleichgewicht gilt eine andere Regel (S. § 45, *c*).

zerfällt es zum Teile; ein Teil also reagiert nach der Gleichung:

$$2H_2O\,(Dampf) = 2H_2\,(Gas) + O_2\,(Gas) \ldots -58\ Cal.$$

Die Reaktion

$$CaO + CO_2 = CaCO_3$$

ist exothermisch. Bei hoher Temperatur jedoch findet die Reaktion

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

statt, und dieselbe ist endothermisch, — 30,8 Cal.

Salzlösungen. Gute Beispiele findet man auch bei den Erscheinungen der Löslichkeit von Salzen.

Wenn eine gesättigte Lösung eines Salzes (vgl. § 52) mit dem Salze in Berührung ist, so existiert das System (Salz + Wasser) in den zwei Formen: festes Salz und Salzlösung.

Bei Erhitzung ändert sich die Konzentration der Lösung: entweder sie nimmt zu, oder sie nimmt ab, in einzelnen Fällen nur bleibt sie konstant.

In den meisten Fällen nimmt die Konzentration der Lösung mit der Temperatursteigerung zu, z.B. bei KNO_3, $Na_2SO_4\,10Aq$, $CuSO_4\,5Aq$. Die Salze lösen sich unter Wärmeabsorption, also mit einer *endothermischen* Reaktion, und also ruft diese Reaktion diejenige Form hervor, in welcher bei Temperaturerhöhung eine zunehmende Menge der reagierenden Stoffe auftritt. (Vergl. § 53 Bem. 1).

Die Konzentration nimmt ab, z.B. beim Aethylacetat und beim Gyps. Diese Substanzen, unter exothermischer Wirkung gelöst, trennen sich bei Temperaturerhöhung von dem Lösungswasser, also die bei exothermischer Wirkung entstandene Form tritt bei Tem-*peraturerhöhung* zurück.

Die Konzentration einer gesättigten Chlornatriumlösung wird von der Temperatur wenig geändert; in der That ist die Lösungswärme dieses Salzes nahezu null.

Esterbildung.

Ein rein chemisches Beispiel einer Reaktion, welche ohne calorischen Effekt verläuft, ist die Bildung von Aethylacetat und Wasser aus Aethylalkohol und Essigsäure. Bei normaler Temperatur wandeln nur zwei Drittel der in molekularen Mengen gemischten Substanzen in die zweite Form sich um; diese Umwandlung geschieht bei höherer Temperatur mit grösserer Geschwindigkeit, die umgewandelte Menge jedoch ist weder grösser noch geringer als bei normaler Temperatur.

Bemerkung. Die Kritik, von dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts auf das Prinzip der grössten Arbeit ausgeübt, lässt sich nach Van 't Hoff folgenderweise kurz zusammenfassen: das Prinzip der grössten Arbeit ist richtiger, je mehr die Temperatur der Reaktionen sich dem absoluten Nullpunkt nähert; bei dem absoluten Nullpunkte würde dem Prinzip eine unbedingte Gültigkeit zukommen. Die vielfache Bestätigung des Prinzips bei normaler Temperatur rührt daher, dass diese Temperatur im Vergleich mit den höchsten erreichbaren Temperaturen nicht weit vom absoluten Nullpunkte entfernt ist.

Man könnte auch sagen: beim absoluten Nullpunkte gibt es keine Dissociation.

§ 41. **Chemisches Gleichgewicht.**

Das Prinzip der grössten Arbeit erfordert die vollständige Umwandlung der reagierenden Substanzen und *also die Existenz* einer einzigen Form des chemi-

schen Systemes, und zwar derjenigen Form, welche mit der grössten Wärmeentwicklung entsteht.

Wie schon mitgeteilt wurde, wird diese Forderung von mehreren Thatsachen bestritten; diese Thatsachen sind: die bei normaler Temperatur freiwillig verlaufenden endothermischen Reaktionen, die Wirkung der chemischen Masse, die Dissociationserscheinungen, die Erscheinungen des beweglichen Gleichgewichts.

Diese Thatsachen können zu einer allgemeinen Theorie zusammengefasst werden, welche man die *Theorie des chemischen Gleichgewichts* nennt. Der Grundgedanke derselben ist folgender:

Reagierende Substanzen wandeln sich nicht vollständig um, und die umgewandelte Menge wird bedingt von den relativen Mengen der reagierenden Substanzen, vom Druck und von der Temperatur.

Man kann jedoch den Grundgedanken auch anders formulieren. Ein chemisches System kann mehr als eine einzige Form annehmen; im allgemeinen existieren diese Formen neben einander, und das System verteilt sich über die Formen in Mengen, welche von der Masse der Substanzen, dem Druck und der Temperatur bedingt werden.

Der Ausdruck *Gleichgewicht* der Formen rührt daher, dass der beobachtete Zustand des Systemes nicht als ein Zustand der Ruhe, sondern der Bewegung zu betrachten ist; fortwährend findet Um- und Rückwandlung der Formen statt; schliesslich aber wird von jeder Form die gleiche Menge gebildet und wieder zurückgebildet. Ist dieser Zustand eingetreten, so *stehen die* Mengen der Formen in einem stabilen *Verhältnis.*

§ 42. **Schematischer Ausdruck.**

Wenn AB und CD zu einer doppelten Zersetzung zusammentreten, werden im Endzustande neben einer bestimmten Menge von AC und BD, AB und CD in bestimmter Menge vorhanden sein. Man kann diesen Endzustand bezeichnen durch die Gleichung:

$$AB + CD = x\,(AC + BD) + (1 - x)\,(AB + CD).$$

In dieser Weise sind sowohl das qualitative als das quantitative Verhältnis bezeichnet. Will man jedoch die Bildung und Rückbildung zum Ausdruck bringen, so schreibt man:

$$AB + CD \rightleftarrows AC + BD.$$

Es leuchtet ein, dass auf diese Weise auch einfache Zerlegungen und Verdrängungen bezeichnet werden können:

$$AB \leftrightarrows A + B \qquad AB + C \rightleftarrows AC + B.$$

Beispiele. Die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff können die Form des Wassers annehmen, aber auch in der Form (Wasserstoff + Sauerstoff) existieren. Bei hoher Temperatur existieren die beiden Formen in beträchtlichen Quantitäten neben einander. Also:

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$
$$2H_2 + O_2 = 2x\,H_2\,O + (1 - x)\,(2H_2 + O_2).$$

2. Einwirkung der Salpetersäure auf Natriumsulfat.
$Na_2\,SO_4\,Aq + 2H\,NO_3\,Aq \rightleftarrows 2Na\,NO_3\,Aq + H_2\,SO_4\,Aq$ und

$$Na_2\,SO_4\,Aq + 2H\,NO_3\,Aq =$$
$$\tfrac{2}{3}\,(H_2\,SO_4\,Aq + 2Na\,NO_3\,Aq) + \tfrac{1}{3}\,(Na_2\,SO_4\,Aq + 2H\,NO_3\,Aq).$$

3. Das farblose Stickstofftetroxyd zersetzt sich bei

Erhöhung der Temperatur und Verringerung des Druckes unter Bildung der gefärbten Modifikation:

$$N_2 O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

4. Calciumkarbonat wird durch Erhitzen zerlegt in Calciumoxyd und Kohlendioxyd

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2.$$

§ 43. **Beweis der Existenz des Gleichgewichts zwischen gleichzeitig verlaufenden Reaktionen.**

Dass es im Endzustande ein Gleichgewicht gibt zwischen den beiden Reaktionen:

Form A = Form B und Form B = Form A,

lässt sich folgern aus der Thatsache, welche eben das Charakteristische der Gleichgewichtsreaktion bildet: der Endzustand des Systemes ist unabhängig von der Wahl der Form des Anfangszustandes.

Wenn man Aethylalkohol mit Essigsäure in molekularen Mengen zusammenbringt, bekommt man den Endzustand:

$$\tfrac{1}{3}(C_2 H_6 O + C_2 H_4 O_2) + \tfrac{2}{3}(C_2 H_5 O C_2 H_3 O + H_2 O).$$

Das selbe Resultat wird jedoch erreicht, wenn man Essigsäure und Wasser in molekularen Mengen zusammenbringt.

Aus dieser Thatsache erhellt, dass nicht nur die Molekeln $C_2 H_6 O$ und $C_2 H_4 O_2$ auf einander einwirken, sondern auch die Molekeln des Esters und des Wassers. Und es ist kein Grund für die Meinung vorhanden, dass diese Wirkungen aufhören sollten, wenn der bleibende Zustand eingetreten.

Hinsichtlich dieser Thatsache nennt man Gleichgewichtsreaktionen auch *reziproke* Vorgänge im Gegensatz zu *Reaktionen*, welche nur in einer einzigen

Richtung verlaufen. Denn, wenn es auch denkbar ist, dass jede Reaktion unter gewissen Bedingungen reziprok sein wird, so sind doch diese Bedingungen nicht für alle Reaktionen bekannt. Auch soll man beachten, dass in manchen Fällen auf die Existenz einer reziproken Reaktion für *alle* Temperaturen geschlossen wird aus der Beobachtung der Existenz solcher Reaktion bei bestimmten Temperaturen. Bei hoher Temperatur beobachtet man eine beträchtliche Zersetzung des Wasserdampfs, bei niedrigen Temperaturen wird diese Zersetzung jedoch nicht wahrgenommen. Dennoch nimmt man an, dass dieselbe auch da noch existiert, wenngleich die Menge der Zersetzungsprodukte verschwindend klein ist.

§ 44. **Die drei Arten des chemischen Gleichgewichts.**

a. Homogenes Gleichgewicht.

Das heisst: Gleichgewicht zwischen Stoffen, welche ein physisch homogenes Gemenge bilden. Z. B. Wasserdampf und Knallgas; $N_2\,O_4$ und $2NO_2$; $Na_2\,SO_4\,Aq + HNO_3\,Aq + H_2\,SO_4\,Aq + Na\,NO_3\,Aq$.

b. Heterogenes Gleichgewicht.

Das heisst: Gleichgewicht zwischen Substanzen, welche nicht in dem selben Aggregatzustande sich vorfinden. Z. B.

$$Ca\,CO_3\,(\text{fest}) \rightleftarrows Ca\,O\,(\text{fest}) + CO_2\,(\text{Gas})$$

$$KNO_3\,(\text{fest}) \rightleftarrows KNO_3\,(\text{gelöst})$$

$$Na_2\,SO_4\,10\,Aq\,(\text{fest}) \rightleftarrows Na_2\,SO_4\,9\,Aq\,(\text{fest}) + H_2\,O\,(\text{Dampf}).$$

c. Kondensiertes Gleichgewicht.

Das heisst: Gleichgewicht zwischen Stoffen, welche alle fest sind, oder auch alle flüssig, jedoch nicht ge-

mischt; oder auch teilweise fest und teilweise flüssig, jedoch nicht gemischt.

Z. B. Monosymmetrischer Schwefel $\rightleftarrows$ rhombischer Schwefel.

$Na_2SO_4 10 Aq$ (fest) $\rightleftarrows$ Na_2SO_4 (fest) + $10 H_2O$ (flüssig).

§ 45. Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht.

a. Auf das homogene Gleichgewicht.

Der Zustand eines Systemes von zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Stoffen ist, bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck, von dem Mengeverhältnisse beider Formen bedingt.

Dieses Verhältnis ist wiederum von der Temperatur des Systemes abhängig und steht in einer gewissen Beziehung zur Wärmetönung, welche den Uebergang der einen Form in die andere begleitet.

Die Gesetze, nach welchen die umgewandelte Menge von der Temperatur und der Umwandlungswärme bedingt wird, sind die selben als die Regeln über das *Prinzip des beweglichen Gleichgewichts*, wie diese in § 40 mitgeteilt worden sind.

Bemerkung. Beim heterogenen Gleichgewicht kann man häufig von dem spezifischen Gewichte des Systemes auf die Mengenverhältnisse beider Formen schliessen. Wenn man für Stickstofftetroxyd bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck das Gewicht eines Liters festsetzt, indem man weiss, wie gross dasselbe *sein würde*, wenn der Raum nur mit N_2O_4 und nur mit NO_2 gefüllt wäre, so kann man die Zusammensetzung des Gemenges berechnen, welche mit dem beobachteten Gewicht eines Liters übereinstimmt.

Im Falle der Reaktion zwischen Lösungen von Säure und Salz kann man die umgewandelte Menge, und also das *G[illegible]chtsverhältnis* berechnen aus den Ergebnissen

calorimetrischer, *volumetrischer* und *optischer* Versuche. J. Thomsen bestimmte die Wärmeentwicklung, von welcher die Mischung der Lösungen von Salz und Säure begleitet ist, und indem er diese Wärmetönung mit derjenigen verglich, welche auftreten *würde*, wenn die Zersetzung vollständig wäre, konnte er die zersetzte Menge berechnen. — W. Ostwald bestimmte die Volumgewichte und die Refraktionsindices der gemischten Lösungen, so wie diejenigen der getrennten Lösungen des Salzes und der Säure und deren Umwandlungsprodukte, und benutzte diese Daten zur Berechnung der zersetzten Menge.

Auch gibt es mehrere speziellen Methoden.

b. Einfluss der Temperatur auf das heterogene Gleichgewicht.

Wenn eine kondensierte Form in Berührung ist mit einer verdünnten, — ein fester oder flüssiger Körper mit einem Gase, einem Dampfe oder einer Lösung – , ist das Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur definiert nicht durch eine bestimmte *Verteilung* des Systemes über die beiden Formen, sondern durch eine bestimmte *Konzentration* der verdünnten Form. Ist letztere ein Gas oder ein Dampf, so gibt sich diese bestimmte Konzentration durch einen bestimmten Druk, *Dissociationsdruck*, kund, der von der Menge der kondensierten Körper unabhängig ist.

Die Konzentration nimmt mit der Temperatur zu, wenn die Wärmetönung des Ueberganges der kondensierten in die verdünnte Form negativ ist; ist letztere positiv, so nimmt die Konzentration ab, in Uebereinstimmung mit dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts (§ 40).

Ein Beispiel gibt die Dissociation des Calciumkar-

bonats, das, in einem abgeschlossenen Raum erhitzt, in Calciumoxyd und Kohlendioxyd zerfällt, bis das Gas einen bestimmten Druck hat. Sonstige Beispiele geben krystallwasserhaltige Salze, denen eine von der Temperatur bedingte Dampfspannung zukommt; und auch gesättigte Salzlösungen (§ 40).

c. Einfluss der Temperatur auf das kondensierte Gleichgewicht.

Dieses Gleichgewicht existiert, bei einem bestimmten Druck, nur bei einer einzigen Temperatur, und die Menge der in den koëxistierenden Formen auftretenden Substanzen ist unbestimmt: rhombischer und monosymmetrischer Schwefel bestehen bei 96° in willkürlichen Mengen neben einander. Durch Temperaturerhöhung wird der Gleichgewichtszustand aufgehoben, und die Umwandlung der Formen gehorcht den § 40 gegebenen Regeln: diejenige Form tritt auf, welche sich aus der andern mit Wärmeabsorption bildet.

Bei kondensierten Formen ist die Sachlage also diese, dass sie nur bei einer einzigen Temperatur koëxistieren können, oberhalb derselben ist die eine Form stabil, unterhalb derselben hingegen die andere. Die Temperatur, welche die beiden Formen trennt, heisst die *Umwandlungstemperatur* oder der *Umwandlungspunkt.*

§ 46. **Einfluss des Drucks auf das Gleichgewicht.**

a. Einfluss auf das homogene Gleichgewicht

Wenn ein gasförmiges homogenes Gemenge reagierender Substanzen zum Gleichgewichtszustande gelangt ist, und die Temperatur die selbe bleibt, wird Steigerung des Druckes die umgewandelte Menge verändern *und das Auftreten* derjenigen Form begünstigen, welche

aus der andern unter *Verringerung der Anzahl der Molekeln* sich bildet.

Kürzer gefasst: das System strebt bei Druckvermehrung der kondensierteren Form zu.

Beispiel:

$$N_2O_4 \leftrightarrows 2NO_2.$$

Die Zusammendrückung dieses Gemenges führt zur Vermehrung der Quantität des N_2O_4.

Einen speziellen Fall stellen die *aequimolekularen Reaktionen* dar, z.B.

$$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2.$$

Bei einer solchen Reaktion wird der Gleichgewichtszustand vom Drucke nicht geändert, wenn derselbe nicht zu gross ist.

b. Einfluss des Druckes auf das heterogene Gleichgewicht.

Wenn die verdünnte Form ein Gas ist, wird Vermehrung des Druckes bei konstanter Temperatur nicht von bleibendem Einfluss auf das Gleichgewicht sein:

$$Ca\,CO_3\ (\text{fest}) \rightleftarrows Ca\,O\ (\text{fest}) + CO_2\ (\text{Gas}).$$

Bei konstanter Temperatur wird Vermehrung des Kohlensäuredruckes, also Steigerung der Kohlensäurekonzentration, die Bildung von $Ca\,CO_3$ veranlassen, bis der ursprüngliche Druck wiederhergestellt ist.

Das selbe beobachtet man bei krystallwasserhaltigen Salzen: Kompression des Dampfes führt zur Vereinigung desselben mit entwässertem Salze.

Für Salze, welche mit ihrer gesättigten Lösung in Berührung sind, gilt die Regel, dass Drucksteigerung die gelöste Menge vermehrt, wenn das Gesamtvolum des Salzes und der zur Lösung erforderlichen Menge Wasser grösser ist als das Volum der Lösung, und

der Lösungsvorgang also eine Kontraktion veranlasst.

Für diese Fälle also auch gilt der Satz, dass bei Drucksteigernng das System der kondensierteren Form zustrebt.

c Einfluss des Druckes auf das kondensierte Gleichgewicht.

Das Mengeverhältnis beider Formen bei dieser Art des Gleichgewichts steht nicht in einer bestimmten Beziehung zum Drucke, wenn die Temperatur konstant ist, da bei der Umwandlungstemperatur die Formen in beliebigen Mengen neben einander vorhanden sind. Die Umwandlungstemperatur selber jedoch wird von der Drucksteigerung geändert, und zwar häufig erniedrigt.

§ 47. **Einfluss der chemischen Masse auf das Gleichgewicht.**

Dieser Einfluss ergibt nur bei dem homogenen Gleichgewicht etwas Neues. Vermehrung des Quantums einer der reagierenden Substanzen vermehrt die Umwandlungsmenge derjenigen Reaktion, welche die hinzugesetzte Substanz auszuüben im Stande ist.

Bei der Reaktion:

$$\text{Alkohol} + \text{Säure} \rightleftarrows \text{Ester} + \text{Wasser}$$

wird die Esterbildung begünstigt durch die Vermehrung des Quantums der Säure, und auch durch Vermehrung des Quantums des Alkohols. Wasserzusatz hingegen beeinträchtigt die Esterbildung.

Bemerkung 1. Wenn eine der Substanzen in ihrer Wirkung gehemmt wird, so ist ihre Masse thatsächlich vermindert. Daher wird z.B. die Esterbildung gefördert von einem durch das Gemisch hindurch geführten Strom Chlor-

wasserstoff, da diese Substanz das Wasser bindet und somit der Reaktion entzieht.

Bemerkung 2. Der Begriff der chemischen Masse wurde schon im Anfange unsres Jahrhunderts von Berthollet in Betracht gezogen. In der späteren Chemie wurde die erste wichtige Anwendung des Begriffes von Guldberg und Waage (1867) gemacht.

§ 48. Analogie zwischen den physischen und den chemischen Formveränderungen.

Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts finden eine Erläuterung in der Vergleichung mit den physischen Zustandsänderungen einer Substanz.

Wasser kann sein: fest, flüssig und dampfförmig, und der Übergang einer Form in die andere ist von einem calorischen Effekte begleitet. Jene Umwandlungen werden von dem Drucke und der Temperatur beeinflusst, dabei sind sie umkehrbar: eine Zustandsänderung, durch eine Aenderung des Druckes oder der Temperatur veranlasst, tritt zurück, wenn Temperatur und Druck zurückschreiten.

Es gibt bei den physischen Formen ein Gleichgewicht: bei 0⁰ ist Eis im Gleichgewicht mit Wasser, unter 0⁰, Eis mit Dampf, über 0⁰, Wasser mit Dampf.

Temperatursteigerung führt zur Begünstigung derjenigen physischen Form, deren Bildung aus der anderen von Wärmeabsorption begleitet ist (Prinzip des beweglichen Gleichgewichts, S. § 40). Eis wandelt sich bei Erhitzung in Wasser um. Diese Umwandlung absorbiert eine beträchtliche Menge Wärme, *die latente Schmelzwärme.*

Wasser giebt bei Erhitzung Dampf von steigendem *Volumgewicht* und steigendem Druck, indem dieser

Dampf sich bildet unter Wärmeabsorption, *die latente Verdampfungswärme.*

Das System

Wasser + Dampf

befindet sich im Gleichgewicht nach der Gleichung

Wasser $\rightleftarrows$ Dampf,

und bildet ein Analogon des heterogenen Gleichgewichts. Das Gleichgewicht wird davon bedingt, dass bei einer bestimmten Temperatur das Volumgewicht des Dampfes und also auch dessen Druck einen bestimmten Wert hat. Kompression ändert diesen Wert nicht dauernd, denn sie wandelt den Dampf in flüssiges Wasser um, und der ursprüngliche Druck wird wiederum hergestellt.

Das kondensierte Gleichgewicht existiert bei 0° in

Eis $\rightleftarrows$ Wasser.

Durch Vermehrung des Druckes wird der Umwandlungspunkt (in diesem Falle also *der Gefrierpunkt*) erniedrigt.

§ 49. **Gesetze von Berthollet.**

Prinzipe.

1. Wenn zwei Substanzen A und B, von welchen jede für sich mit einer dritten C sich umwandeln kann, zugleich mit C in homogener Mischung vorhanden sind, so wird im Endzustande nicht entweder AC oder BC existieren, sondern AC und BC werden nebeneinander im *Gleichgewicht* sich vorfinden nach Mengeverhältnissen, welche sowohl von den gegenseitigen Affinitäten, als auch von den chemischen *Massen* von A und B bedingt sind.

2. [illegible]*nn die* Substanzen AC und BC nicht oder

nur in geringem Masse in der Flüssigkeit löslich sind, so werden sie sich von derselben trennen, und die restierenden gelösten Substanzen werden einem neuen Gleichgewichtszustande zustreben, indem sie die Bildung neuer Mengen von AC oder BC veranlassen. Aus diesen Prinzipen werden folgende Gesetze hergeleitet:

Erstes Gesetz von Berthollet.

Wenn gelöste Substanzen durch ihre gegenseitige Einwirkung die Bildung einer *unlöslichen* Verbindung veranlassen können, verläuft die Reaktion bis zur vollständigen Umwandlung der reagierenden Substanzen.

Beispiel. Silbernitrat und Salzsäure wandeln sich vollständig um in Chlorsilber und Salpetersäure.

Zweites Gesetz von Berthollet.

Wenn reagierende Substanzen die Bildung einer flüchtigen Verbindung veranlassen können, verläuft die Reaktion vollständig unter fortwährender Neubildung der flüchtigen Substanz.

Beispiel. Calciumkarbonat wird durch verdünnte Salzsäure vollständig zersetzt, unter Bildung von Kohlensäure; Kochsalz durch konzentrierte Schwefelsäure, unter Bildung von Salzsäure.

BEMERKUNG. Diese Sätze sind ausgesprochen im „*Essai de statique chimique* vom Jahre 1804.

Erläuterung. Die Prinzipe Berthollets schliessen sich der modernen Theorie an, indem sie die Existenz eines Gleichgewichts zwischen zwei Formen aussprechen, und den Begriff der *Massenwirkung* in die Betrachtung einführen. Es ist aber dem Einflusse der Temperatur und des Druckes nicht Rechnung

getragen worden, überdies ist der calorische Effekt der Formveränderung ausser acht geblieben.

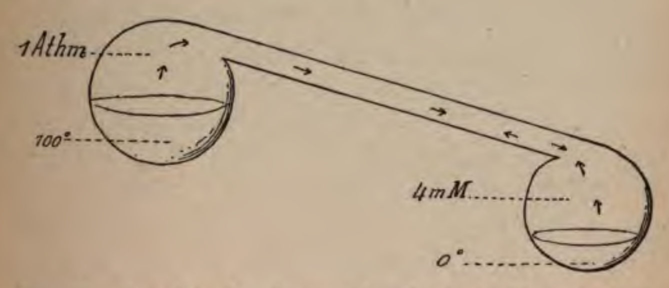
Dennoch sind die aus den Prinzipen hergeleiteten Gesetze von grossem praktischen Nutzen, da dieselben viele bei normalen Verhältnissen verlaufende Reaktionen umfassen und bei den gewöhnlichen Arbeiten im Laboratorium häufig in Anwendung kommen können. Es fehlt jedoch die logische Strenge, indem die Bedingung der Unlöslichkeit und der Flüchtigkeit inbezug auf die Flüssigkeit nicht genau umschrieben ist. Aus dem ersten Gesetze kann man nicht vorhersagen, dass Ag Cy von KCy gelöst, und AgCl von KCy zersetzt wird. Das zweite Gesetz erklärt nicht, warum wohl das Schwefeleisen, nicht aber das Schwefelkupfer von Salzsäure zersetzt wird; das erste lässt unerklärt, warum aus einer Mischung von Ferrochlorid und Cuprichlorid, in angesäuertem Wasser gelöst, von Schwefelwasserstoff wohl Schwefelkupfer, nicht aber Schwefeleisen gefällt wird. Dergleichen Probleme können jedoch mit Hilfe des Prinzips der grössten Arbeit manchmal gelöst werden.

§ 50. **Das Prinzip von Watt.**

Wenn ein Raum, in welchem an zwei Stellen verschiedene aber konstante Temperaturen herrschen, an diesen Stellen eine Flüssigkeit enthält, so bewegen sich die Dämpfe derselben der Stelle der niedrigsten Temperatur zu; daselbst kondensieren sie, und am Ende wird sich nur an der Stelle der niedrigsten Temperatur Flüssigkeit vorfinden, indem der Raum gefüllt ist mit Dampf, dessen Druck der der niedrigsten Temperatur entsprechende Maximal-Dampfdruck der Flüssigkeit ist.

Beispiel. Wasser, in einem Destillierkessel zum Kochen erhitzt, indem der Kessel mit einem auf 0° gekühlten Rezipienten verbunden ist, schickt seine Dämpfe in den Rezipienten; doch verwandeln sich die Dämpfe grösstenteils in Flüssigkeit, und schliesslich wird das Wasser aus dem Kessel in den Rezipienten gekommen sein, indem der Raum mit Dampf von 4 mm. Druck gefüllt ist.

Erklärung. Wasser von 100° ist im Gleichgewicht mit Dampf von einer solchen Dichte, dass sein Druck 1 Atmosphäre beträgt; Wasser von 0° hingegen ist im Gleichgewicht mit Dampf, dessen Dichte mit einem Druck von 4 mm. korrespondiert.



In A also ist der Dampfdruck fortwährend 1 Atmosphäre, in B aber kann derselbe den Wert von 4 mm. nicht übersteigen. Indem nun die Dämpfe von beiden Stellen aus sich über den Raum verbreiten wollen, wird der kalte Dampf von dem heissen zurückgedrängt, da der Druck des letzteren viel grösser ist. Der heisse Dampf also gelangt in B, wo er zum grössten Teile in flüssiges Wasser sich umwandeln muss, da in B nur Dampf existieren kann, dessen Dichte einen Druck von 4 mm. bedingt. Offenbar ist

diese Uebertragung nur dann beendigt, wenn alle Flüssigkeit aus A verschwunden ist, und an allen Stellen des Raumes ein Druck von 4 mm. herrscht.

Anwendungen.

Destillation. Man trennt eine Flüssigkeit von einer in ihr gelösten nicht-flüchtigen Substanz, indem man sie in einem Gefässe erhitzt, und mit diesem Getässe einen fortwährend gekühlten Rezipienten verbindet. Die Dämpfe der Flüssigkeit gelangen in den Rezipienten und kondensieren dort, während die nicht-flüchtige Substanz im Kessel zurückbleibt.

In dieser Weise wird z.B. Wasser von den in ihm gelösten Salzen getrennt. — So macht man auch die Salpetersäure frei aus dem Gemenge, welches durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu $NaNO_3$ entstanden ist, indem zugleich diese Trennung zur vollständigen Umwandlung der gemischten Substanzen führt: denn das Gleichgewicht wurde verbrochen und *zur Wiederherstellung desselben die Bildung neuer Mengen Salpetersäure* veranlasst. — Durch Destillation wird auch die Schwefelsäure getrennt von dem Bleisulfat, welches sie in den Bleikammern aufnimmt.

Fraktionierte Destillation.

Ein Gemenge von Flüssigkeiten gibt bei der Erhitzung im Destillationsapparat Dämpfe aus, welche anfänglich zum grössten Teile aus der flüchtigsten Substanz gebildet sind. Infolgedessen ist im Destillat diese flüchtige Substanz in reinerem Zustande vorhanden als im ursprünglichen Gemenge. Wenn man die zur Flüssigkeit kondensierten Dämpfe von neuem destilliert, so ist der erste Teil des Destillats wiederum ein reineres

Produkt als die bei der vorigen Operation erhaltene Flüssigkeit. Man kann jedoch durch wiederholte Destillation kein absolut reines Produkt erhalten; erstens, weil bei jeder Destillation die Menge der beigemischten Substanzen zwar geringer wird, nicht aber ganz verschwindet, zweitens, da in manchen Fällen die Flüssigkeit zuletzt ein Gemenge geworden ist, das ohne Aenderung der Zusammensetzung sich in Dampf verwandelt und sich wiederum verflüssigt. Dieses geschieht, weil der Siedepunkt jenes Gemenges *niedriger* ist als der Siedepunkt seiner Bestandteile und auch der Gemenge von anderer Zusammensetzung; denn in diesen Fällen kocht jenes Gemenge am ersten, und gehen nachher die anderen Gemenge über. Aber auch wenn der Siedepunkt eines bestimmten Gemenges höher ist als der seiner Bestandteile und der Gemenge von andrer Zusammensetzung, destilliert es ohne Aenderung der Zusammensetzung, da in diesem Falle die flüchtigeren Gemenge erst übergehen, und das am schwersten flüchtige im Kessel zurückbleibt.

Eine sehr wichtige Anwendung findet die fraktionierte Destillation bei der Reinigung des Erdöls.

Das Auftreten solcher Gemenge von konstanter Zusammensetzung ist Ursache, dass z.B. Aethylalkohol durch die Destillation seiner wässrigen Lösung nicht in absolut reinem Zustande dargestellt werden kann, denn ein Gemenge von 94 % C_2H_6O und 6% H_2O geht unverändert über. Auch gelingt es nicht, wässrige Salzsäure durch fortgesetzte Destillation nach Belieben zu konzentrieren, da die Zusammensetzung des Dampfes sich fortwährend derjenigen der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit nähert, sodass schliesslich Dampf

und Flüssigkeit die nämliche Zusammensetzung haben, welche sich nicht mehr ändert.

Die Zusammensetzung des unverändert übergehenden Gemenges ist vom Druck abhängig, und daher darf man ein solches Gemenge nicht als eine chemische Verbindung betrachten.

Verflüssigung von Gasen unter ihrem eigenen Druck.

Wenn in einer verschlossenen knieförmig gebogenen Röhre in einem Schenkel Krystalle von Chlorhydrat Cl_2 10 Aq sich befinden, und der andere Schenkel in Schnee, oder eine Kältemischung eingesenkt ist, so wird bei vorsichtiger Erhitzung des ersteren Schenkels freies Chlor entstehen, das sich nach der gekühlten Stelle hinbewegt. Ist das Gas im Ueberschuss vorhanden, so tritt bald der Moment ein, wo sein Druck den Maximaldruck des flüssigen Chlors für die Temperatur der Kältemischung übertrifft, und deshalb das Chlor sich in dem kalten Schenkel verflüssigt; von diesem Momente an tritt die Destillation ein, wie sie nach dem Prinzipe von Watt erwartet wird.

In der selben Weise kann man auch Ammoniakgas verflüssigen, indem man die feste Verbindung Chlorsilberammoniak in einer verschlossenen Röhre erhitzt und einen Schenkel in eine Kältemischung taucht.

Selbstverständlich soll die Temperatur der Kältemischung unter der kritischen Temperatur des Gases liegen.

Anwendung auf die Theorie des Uebergangspunktes.

Wie schon erklärt wurde, strebt eine Substanz, *welche mit ihrem* Dampf in Berührung ist, in einem [illegible] *mit mehr* als einer Temperatur, derjenigen

Form des Systemes zu, in welcher der Dampf den geringsten Druck hat. Also, wenn bei der niedrigsten Temperatur mehr als eine Form existieren kann, wird das System derjenigen Form zustreben, deren Dampfdruck am geringsten ist. Flüssiges Wasser kann unter gewissen Bedingungen unterhalb 0° existieren, in Berührung mit Dampf von bestimmter Dichte und bestimmtem Druck. Aber auch Eis ist unterhalb 0° mit Dampf im Gleichgewicht. Jedoch ist für jede bestimmte Temperatur unterhalb 0° der Druck des Wasserdampfes grösser als der des Eisdampfes. Also, wenn Eis und flüssiges Wasser bei einer gewissen Temperatur unter 0° koëxistieren, wird der Dampf des Wassers nach dem Eise hin destillieren und sich in Eis verwandeln. Eis und Wasser können also unterhalb 0° kein stabiles System bilden (Vgl. § 48).

Bei 0° jedoch kommen dem Dampfe sowohl für Wasser als für Eis die selbe Dichte und der selbe Druck zu, daher ist bei dieser Temperatur die Koëxistenz beider Formen möglich, während bei höheren Temperaturen nur eine Form stabil ist.

Der *Gefrierpunkt* des Wassers ist daher der Uebergangspunkt für das kondensierte Gleichgewicht

$$\text{Eis } (+ \text{ Dampf}) \rightleftarrows \text{ Wasser } (+ \text{ Dampf}).$$

Durch eine analoge Beweisführung kann man zu der Schlussfolgerung kommen, dass bei einer bestimmten Temperatur rhombischer und monosymmetrischer Schwefel nebeneinander existieren können, indem oberhalb derselben nur die eine, unterhalb derselben nur die andere Form stabil ist.

§ 51. **Das Prinzip von Watt, auf die Uebertragung von Substanz bei normaler Temperatur angewandt.**

Die Gültigkeit des Prinzips von Watt wurde aus zwei Thatsachen erklärt. *Erstens*: eine kondensierte Substanz bildet ein stabiles System mit ihrem Dampf, dem bei einer bestimmten Temperatur eine bestimmte Dichte und ein bestimmter Druck zukommen. *Zweitens*: es gibt kein Gleichgewicht, wenn zwei Systeme von verschiedener Dichte und verschiedenem Druck des Dampfes in dem selben Raum sich befinden, der Dampf soll sich hingegen von der Stelle des höchsten Druckes zu der des niedrigsten bewegen.

Im vorigen § handelte es sich um Fälle, wo die Differenz in der Dichte und dem Drucke des Dampfes von einer Temperaturdifferenz verursacht wurde. Es ist aber klar, dass die Uebertragung der dampfförmigen Substanz auch dann stattfinden muss, wenn die Differenz des Dampfdruckes durch andere Ursachen veranlasst wird. Das Prinzip von Watt lässt sich also weiter ausdehnen und folgenderweise formulieren: Wenn es in einem Raum zwei Zentra gibt, deren Beschaffenheit eine Druckdifferenz bedingt für Dampf einer selben Substanz, in Berührung mit einer kondensierten Form, so wird der Dampf vom Zentrum des höchsten sich zum Zentrum des niedrigsten Druckes bewegen.

Das System der beiden Zentra strebt also der Gleichheit des Druckes zu.

Beispiel. Wasser, neben einer Salzlösung in einem verschlossenen Raum vorhanden, schickt seinen *Dampf zur* Lösung hin.

Anwendungen.

Hygroskopische Salze und Säuren.

Unter hygroskopischen Säuren und Salzen versteht man solche Substanzen, die in Wasser stark löslich sind; ihre gesättigte Lösung ist im Gleichgewicht mit Dampf, dessen Druck viel geringer ist als der von Wasser von der selben Temperatur. Wasser, wenn es neben einer solchen Substanz sich in einem verschlossenen Raum befindet, schickt seinen Dampf nach derselben hin, da eine geringe Menge Wasser, mit jener Substanz in Berührung gebracht, an der Oberfläche derselben eine sehr konzentrierte Lösung bildet; diese Lösung hat einen sehr geringen Dampfdruck, und bildet ein *Zentrum von niedrigem Druck*, wohin der Dampf des reinen Wassers sich fortwährend bewegt und also *überdestilliert* bei normaler Temperatur.

Da der Dampfdruck aller Salzlösungen geringer ist als der des Wassers, so werden sie alle den Dampf des reinen Wassers anziehen. Der Dampfdruck gesättigter Lösungen wenig löslicher Substanzen jedoch ist nur sehr gering, geringer als der des Wassers; und deshalb wird die Destillation sehr langsam verlaufen.

Die Atmosphäre enthält immer Wasserdampf, dessen Dichte und Druck nach den verschiedenen Stellen und Zeitpunkten sehr verschieden sind. Befindet sich irgendwo eine konzentrierte Salzlösung, so entnimmt dieselbe der Atmosphäre den Wasserdampf, wenn ihr eigner Dampfdruck geringer ist als der Druck des Wasserdampfs der Atmosphäre; in diesem Falle übt die Lösung eine *hygroskopische* Wirkung aus. Die hygroskopische Wirkung sehr löslicher Salze ist jedoch

noch intensiver. Denn bei diesen Substanzen bildet die feuchte Luft an der Oberfläche eine Schicht einer sehr konzentrierten, gesättigten Lösung, welche ein Zentrum sehr geringen Dampfdrucks bildet. So bald dieses Zentrum entstanden, wird der Wasserdampf der Atmosphäre, dessen Druck gewöhnlich den der Salzlösung übertrifft, sich nach dieser hin bewegen. Es bildet sich also eine neue Menge der Lösung, und letztere bleibt gesättigt und von sehr geringem Drucke, so lange alles feste Salz noch nicht gelöst ist. Ist das Salz vollständig gelöst, so nimmt die Lösung fortwährend noch Wasserdampf auf, bis ein Grad der Verdünnung erreicht ist, bei welcher ihr Dampfdruck dem der atmosphärischen Feuchtigkeit gleich ist.

Bemerkung 2. Diese Betrachtung ist nicht unbedingt gültig für hygroskopische Wirkungen rein *chemischer* Art, wie die des P_2O_5. Denn P_2O_5 ist nicht im Gleichgewicht mit Wasserdampf von bestimmtem Druck, es bildet mit demselben die Verbindung H_3PO_4. Man kann aber sagen, dass das P_2O_5 ein Zentrum von einem Dampfdruck *null* darstellt. Das selbe gilt für das wasserfreie Calciumchlorid; die erste hygroskopische Wirkung dieser Substanz äussert sich in der Bildung des hydratierten Salzes, indem sie ein Zentrum vom Dampfdruck null darstellt; nachher entsteht eine gesättigte Lösung.

Die gesättigte Lösung wenig löslicher Substanzen übt keine hygroskopische Wirkung aus, da ihr Dampfdruck grösser ist als der Druck des Wasserdampfes der Atmosphäre. Eine solche Lösung gibt Wasserdampf aus, bis alles Wasser verschwunden ist.

Das Zerfliessen fester Körper an der Luft.

Jetzt lässt sich leicht einsehen, welche Substanzen

an der Luft *zerfliessen.* Es sind dies diejenigen Substanzen, deren gesättigter Lösung bei normaler Temperatur ein Dampfdruck zukommt, *geringer* als der Druck des atmosphärischen Wasserdampfes; ist der Dampfdruck *grösser* als der des atmosphärischen Dampfes, so zerfliesst die Substanz nicht, sondern im Gegenteil, wenn sie feucht ist, wird sie an der Luft trocken.

Im allgemeinen also ist das Zerfliessen nur eine Eigenschaft stark löslicher Substanzen.

Kaliumkarbonat zerfliesst, weil eine Spur Wasser mit demselben eine Spur gesättigte und *sehr konzentrierte* Lösung bildet von sehr geringem Dampfdrucke, indem fortwährend Wasserdampf nach dieser Lösung hin destilliert. Kaliumsulfat dagegen zerfliesst nicht, weil, wenn es auch zufällig feucht geworden, sich nur eine verdünnte Lösung bilden kann, dessen Dampfdruck grösser ist als die Tension des atmosphärischen Wasserdampfes, und daher wird das Sulfat das gelöste Wasser an die Luft ausgeben.

Reines Kochsalz ist mässig löslich und zerfliesst nicht. Häufig aber ist das käufliche Kochsalz mit dem sehr löslichen Chlormagnesium verunreinigt, und indem diese Substanz zerfliesst, ist das Kochsalz anscheinend selber hygroskopisch.

Natriumnitrat (Chilisalpeter) ist bei normaler Temperatur *stark*, Kaliumnitrat (Kalisalpeter) bei normaler Temperatur in Wasser *wenig* löslich. Infolgedessen ist der Chilisalpeter so hygroskopisch, dass er zur Darstellung des Schiesspulvers nicht verwendet werden kann, während der Kalisalpeter sich zu diesem Zwecke sehr *gut verwenden* lässt. Die Differenz der Löslich-

keit beider Salze bildet auch die Grundlage, worauf die Darstellung des Kalisalpeters aus Natriumnitrat beruht nach der Reaktion:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Man mischt und kocht heisse Lösungen von $NaNO_3$ und KCl, wobei das in heissem Wasser sehr lösliche Kaliumnitrat gelöst bleibt. Beim Erkalten krystallisiert es aus, weil es in kaltem Wasser wenig löslich ist. Die Löslichkeit des Chlornatriums aber ist in heissem und kaltem Wasser nahezu gleich, das Chlornatrium bleibt daher in der Lösung. Durch die selbe Ursache, wodurch der Kalisalpeter zur Darstellung des Schiesspulvers verwendbar gemacht wird, wird also auch die Fabrikation jenes Salpeters aus Natriumnitrat und Chlorkalium ermöglicht.

Die Efflorescenz (Verwitterung) krystallwasserhaltiger Salze.

Wie schon gesagt, ist ein krystallwasserhaltiges Salz bei einer bestimmten Temperatur mit Wasserdampf von bestimmter Dichte und bestimmtem Drucke im Gleichgewicht. Für jedes Salz gibt es, wie für reines Wasser eine dafür charakteristische *Dampfdrucktafel.* Ein krystallwasserhaltiges Salz stellt also bei einer bestimmten Temperatur ein Zentrum von bestimmter Dampftension dar.

Wenn bei normaler Temperatur die Dichte des Dampfes und die Dampftension des Salzes die des atmosphärischen Wasserdampfes übertreffen, so wird der Krystall Wasser an die Luft ausgeben und *efflorescieren.* Wird aber die Dampftension des Krystalls von der des atmosphärischen Dampfes übertroffen, so *verliert der Krystall* kein Wasser, oder, besser gesagt,

das ausgegebene Wasser wird sofort von atmosphärischem Dampf ersetzt, und der Krystall verwittert *nicht*.

Beispiel. Glaubersalz verwittert, Bittersalz verwittert nicht. Wenn man frische Krystalle von beiden Salzen neben einander der Atmosphäre aussetzt, so kann man sie nach einiger Zeit von einander unterscheiden, da erstere verwittert sind, letztere aber nicht.

Bemerkung 2. Bei obiger Betrachtung wurde angenommen, dass der Wassergehalt der Atmosphäre nahezu konstant ist. Es ist aber klar, dass bei niedrigem Wassergehalt Substanzen nicht zerfliessen, wohl aber efflorescieren, während sie bei höherem Wassergehalt wohl zerfliessen und nicht efflorescieren.

FÜNFTES KAPITEL.

LÖSUNGEN.

§ 52. Viele Substanzen können mit Wasser ein homogenes flüssiges Gemenge bilden; ein solches Gemenge nennt man eine *Lösung*.

Bemerkung. Nicht Wasser allein kann Substanzen lösen; in diesem Buche aber werden hauptsächlich *wässerige Lösungen* betrachtet.

Eine Lösung ist bei einer bestimmten Temperatur *gesättigt*, wenn sie bei Berührung mit der Substanz, von welcher sie schon eine Menge enthält, keine neue Menge *aufnimmt*. Wird die zur Sättigung genügende

Menge durch irgend eine Ursache vermehrt, so ist die Lösung *übersättigt.* Uebersättigung kann jedoch nur bestehen, wenn die Lösung nicht mit der Substanz, welche sie gelöst enthält, in Berührung ist; denn diese Berührung verursacht sofort Ausscheidung eines Teiles der gelösten Substanz, und wäre die Menge des ungelösten Körpers noch so gering.

Eine gesättigte Lösung einer Substanz, in Berührung mit der selben Substanz in ungelöstem Zustand, stellt bei bestimmter Temperatur ein stabiles Gleichgewichtssystem dar. Die Menge der gelösten Substanz ist bei den meisten Stoffen grösser, je mehr die Temperatur steigt. Indes gibt es auch Substanzen, deren Löslichkeit bei steigender Temperatur abnimmt.

Beispiele. Kalisalpeter, Chilisalpeter, Glaubersalz und viele andere sind in der Hitze löslicher als in der Kälte. Gyps und Aethylacetat dagegen sind in der Hitze weniger löslich. Chlornatrium löst sich in kaltem wie in warmem Wasser nahezu in der selben Menge.

§ 53. Die Löslichkeit einer Substanz ist die Anzahl Gramme der Substanz, welche sich bei einer bestimmten Temperatur in 100 Gramm Wasser lösen kann.

Ueber die Beziehung zwischen Löslichkeit, Temperatur und Lösungswärme s. § 40.

Bemerkung 1. Man beachte, dass mit der in § 40 genannten Lösungswärme gemeint wird die Wärmemenge, welche sich entwickelt, wenn die Substanz sich löst in einer *Lösung,* welche schon nahezu gesättigt ist, also die *Lösungswärme in der fast gesättigten* Lösung.

Die Löslichkeit von festen Körpern und Flüssigkeiten wird vom Drucke nur merklich beeinflusst, wenn derselbe sehr gross ist. Vgl. § 46.

Bemerkung 2. Die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Druck, Löslichkeit und Temperatur sind nur dann gültig, wenn das Wasser und die gelöste Substanz sich nicht in allen Verhältnissen mischen. Für Alkohol z.B., der sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt, gibt es keinen Löslichkeitskoeffizienten.

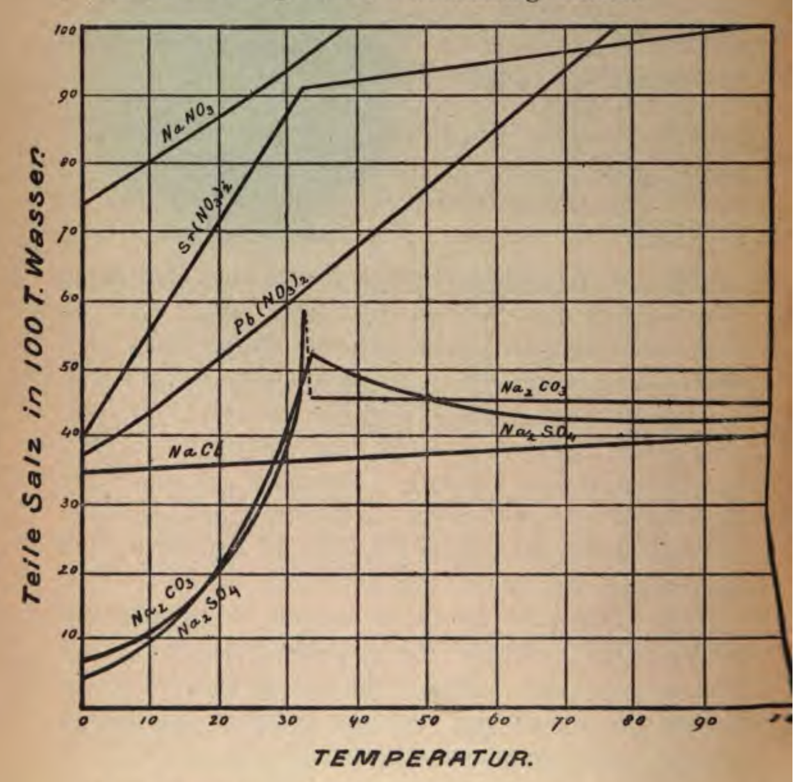
Gase, welche sich wenig in Wasser lösen, folgen dem *Gesetze von Henry*: ihre Löslichkeit ist bei einer bestimmten Temperatur dem Druck des Gases proportional.

§ 54. Krystallwasserhaltige Salze sind der Regel unterworfen, dass jedes Hydrat seine eigene Löslichkeit hat. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, dass eine Lösung übersättigt ist für verschiedene Substanzen, nämlich für verschiedene Hydrate. Eine konzentrierte Natriumsulfatlösung, bei 40^0 dargestellt, und nachher bis auf Zimmertemperatur abgekühlt, ist nicht nur übersättigt inbezug auf (d. h. krystallisiert nicht nur aus bei Berührung mit) $Na_2\ SO_4$ 10 Aq, aber auch inbezug auf $Na_2\ SO_4$ 7 Aq.

Diese Thatsache macht es schwer, zu entscheiden, in welchem Zustande ein gelöstes Salz sich in der Lösung vorfindet. Soviel nur ist gewiss, dass ein Hydrat in Berührung mit der Lösung ein stabiles Gleichgewichtssystem darstellt.

Bemerkung. Häufig drückt man die Beziehung zwischen der Löslichkeit eines Salzes und der Temperatur in einer *graphischen Vorstellung* aus, in welcher die Temperaturen

als Abscissen, die Löslichkeiten als Ordinaten auftreten. Die Löslichkeit ist bei jener Vorstellung nicht die eines Hydrates, sondern die auf 100 Teilen Wasser vorkommende Menge wasserfreien Salzes. Oft auch verzeichnet man als Löslichkeit die Menge wasserfreien Salzes, welche in 100 Teilen der *Lösung* vorkommt. In nachfolgenden Kurven jedoch ist die erstgenannte Verzeichnung benutzt.



§ 55. **Osmose.** Wenn eine Lösung sich in einer *Hülle befindet*, die wohl Wasser, nicht aber eine ge-

löste Substanz durchlässt, und man die Hülle, mit der Lösung versehen, in Wasser setzt, wird das Wasser von aussenher durch die Hülle in die Lösung treten (Osmose).

Die Eigenschaft der partiellen Durchlässigkeit haben mehrere pflanzartige und tierische Membranen; am genauesten aber ist die Osmose studiert worden mittels künstlich dargestellter *semipermeabelen Membranen.*

Das Durchdringen des Wassers kann man verhindern, wenn man auf die Lösung einen Druck ausübt. Dieser Druck, der *mit der Kraft des durchdringenden Wassers im Gleichgewicht ist,* ist dem *osmotischen Drucke* gleich.

Der osmotische Druck nimmt mit der Konzentration und der Temperatur der Lösung zu.

§ 56. **Osmotische Erscheinungen bei verdünnten Lösungen.**

Eine Lösung, durch eine semipermeabele Membran von Wasser getrennt und von einem Kolben gedrückt, lässt sich mit einem Gase vergleichen, welches in einem Cylinder enthalten ist und von einem ohne Reibung beweglichen Kolben mit der Atmosphäre im Gleichgewicht erhalten wird. Wenn man den Kolben hebt, dehnt die gelöste Substanz sich aus, d. h. Wasser tritt von aussen durch die Membran, das Volum der Lösung nimmt zu, und der osmotische Druck nimmt ab. Drückt man den Kolben in den Cylinder hinein, so tritt Wasser durch die Membran hindurch nach aussen; die Lösung wird mehr konzentriert, und der osmotische Druck steigt. Erhitzt man das System, und *will man den* Kolben an seiner Stelle lassen, so

soll man den Druck auf den Kolben vermehren, und also ist der osmotische Druck grösser geworden.

Sowohl konzentrierte als verdünnte Lösungen sind in dieser Hinsicht einem Gase analog. Bei verdünnten Lösungen jedoch findet man eine *vollständige quantitative Uebereinstimmung* mit Gasen, welche von Van 't Hoff (1886) nachgewiesen wurde. Wenn eine verdünnte Lösung in einer Zelle mit semipermeabeler Membran sich befindet, und die Zelle in Wasser getaucht ist, so folgt die Lösung *den Gesetzen von Boyle und Gay Lussac, und dem Gesetze von Avogadro.*

Also, für Lösungen einer selben Substanz, ist:

bei konstanter Temperatur der osmotische Druck der Konzentration proportional;

bei konstantem Volum der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional.

Für Lösungen verschiedener Substanzen ist:

bei gleicher Temperatur und gleicher Konzentration der osmotische Druck dem Molekulargewicht umgekehrt proportional; oder:

Lösungen von derselben molekularen Konzentration[1]) haben bei gleicher Temperatur gleichen osmotischen Druck. Schliesslich:

der osmotische Druck einer bei bestimmter Temperatur und Konzentration gelösten Substanz ist gleich dem Gasdrucke, von der selben Substanz bei der selben Temperatur und Konzentration im Gaszustande ausgeübt.

---

[1]) Die molekulare Konzentration ist die Anzahl molekularer Mengen *der Substanz im* Liter.

Beispiel. Rohrzucker gibt bei ± 14°,

in	ein-prozentiger	Lösung	einen	osmotischen	Druck	v.	535	mm.
„	zwei-	„	„	„	„	„	„	1016	„
„	vier-	„	„	„	„	„	„	2082	„
„	sechs-	„	„	„	„	„	„	3075	„

Wenn Rohrzucker als Gas existieren *könnte*, so würde er bei einer Konzentration von 10 Gramm pro Liter und bei 14° einen Druck ausüben von

$$760 \times 22{,}32 \times \tfrac{10}{342} \times \tfrac{287}{273} \text{ mm.} = 521 \text{ mm.}$$

Bemerkung. Es ist klar, dass man aus dem osmotischen Druck einer Lösung von bestimmter Konzentration die *molekulare Menge* der gelösten Substanz berechnen kann. Vgl. § 21, Bem. 1.

§ 57. **Experimentelle Gründe.**

Diese ergeben sich zum Teile aus Messungen des osmotischen Druckes. Man stösst aber bei solchen Messungen auf erhebliche Schwierigkeiten; überdies ist es fast unmöglich eine Membran darzustellen, welche für die gelöste Substanz vollständig undurchlässig ist.

Wichtige Gründe jedoch ergeben sich aus Erscheinungen, deren Zusammenhang mit dem osmotischen Druck, grösstenteils von Van 't Hoff, nachgewiesen wurde. Diese Erscheinungen sind die *Gefrierpunktserniedrigung*, die *Siedepunktserhöhung* und die *Dampfdruckverminderung.*

a. Gefrierpunktserniedrigung.

Schon lange wusste man, dass der Gefrierpunkt des Wassers durch Zusatz einer löslichen Verbindung erniedrigt wird. Diese Erniedrigung ist, innerhalb gewisser Grenzen, der Konzentration der Lösung proportional. Nach der Theorie des osmotischen Druckes

jedoch ist sie der Anzahl der in einem Liter gelösten Molekeln proportional, und also ist für eine selbe Substanz die Gefrierpunktserniedrigung der Konzentration proportional, während für die Lösungen verschiedener Substanzen von gleicher Konzentration die Erniedrigung dem Molekulargewicht umgekehrt proportional ist.

BEMERKUNG 1. Wenn man die Gefrierpunktserniedrigung einer einprozentigen Lösung einer Substanz bestimmt hat, so kann man die Erniedrigung berechnen für eine Lösung, welche die molekulare Menge der Substanz enthält, vorausgesetzt, dass die Lösung in diesem Falle eine verdünnte ist. Diese *molekulare Gefrierpunktserniedrigung* hängt von der Natur der Flüssigkeit ab, und ist für alle gelösten Substanzen die selbe. Vgl. jedoch § 58.

BEMERKUNG 2. Die Konstante der Gefrierpunktserniedrigung hat für jedes Lösungsmittel einen verschiedenen Wert. Van 't Hoff hat nachgewiesen, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung und die *latente Schmelzwärme* für jedes Lösungsmittel in einem bestimmten quantitativen Verhältnis zu einander stehen, sodass man eine der beiden Grössen aus der andern berechnen kann.

b. Siedepunktserhöhung.

Für eine bestimmte gelöste Substanz ist die Siedepunktserhöhung der Konzentration proportional;

für gleich konzentrierte Lösungen verschiedener Substanzen ist die Siedepunktserhöhung dem Molekulargewichte *umgekehrt proportional.*

c. Dampfdruckverminderung.

Für diese Erscheinung gelten ganz analoge Regeln.

BEMERKUNG 3. Diese Regeln lassen sich folgenderweise zusammenfassen: osmotischer Druck, Gefrierpunktserniedri-

gung, Siedepunktserhöhung und Dampfdruckverminderung sind gleich gross für Lösungen, welche in dem selben Lösungsmittel pro Liter die gleiche Anzahl Molekeln gelöst enthalten.

Bemerkung 4. Aus jeder der drei Regeln lässt sich die molekulare Menge einer gelösten Substanz bestimmen. Die Methode der Gefrierpunktserniedrigung jedoch wird am meisten benutzt.

Viele Substanzen, deren Molekulargewicht schon bestimmt worden war, haben nach den neueren Methoden die selbe Grösse ergeben. Jedoch ist das Molekulargewicht bisweilen von der Natur des Lösungsmittels abhängig.

Bemerkung 5. Wichtige osmotische Erscheinungen lassen sich an lebenden organischen Zellen beobachten.

Wenn man eine Pflanzenzelle in eine Salzlösung bringt, so tritt Osmose ein. Denn der Protoplast, der eine Flüssigkeit, den Zellsaft, umschliesst, und in normalen Verhältnissen sich an die starre Zellwand schmiegt, funktioniert als eine semipermeabele Membran, indem er nur Wasser, nicht aber in Wasser gelöste Substanzen durchlässt. Je nachdem die benutzte Salzlösung mehr oder weniger konzentriert ist, wird sie dem Zellsaft Wasser entziehen, oder Wasser durch den Protoplasten hindurch schicken. Selbstverständlich gibt es eine Konzentration der Salzlösung, mit welcher der Zellsaft im Gleichgewicht ist, sodass weder die Lösung dem Zellsaft, noch der Zellsaft der Lösung Wasser entzieht. Bei dieser Konzentration haben der Zellsaft und die Salzlösung gleichen osmotischen Druck; sie sind isosmotisch oder *isotonisch*. Isotonisch und von gleichem osmotischem Druck sind auch Lösungen verschiedener Salze, mit einander verglichen, wenn sie mit dem Zellsaft der selben Zelle im Gleichgewicht stehen. Lösungen von stärkerer Konzentration, als diejenige, welche die Isotonie bedingt, entziehen der Zelle Wasser. Der elastische Protoplast zieht sich zu-

sammen und löst sich von der starren Zellwand. Diese Erscheinung, *Plasmolyse* genannt, beobachtet man mit dem Mikroskop.

Der isotonische Koeffizient einer Substanz ist der osmotische Druck ihrer wässerigen Lösung, wenn dieser die selbe molekulare Konzentration zukommt, als einer Salpeterlösung, deren osmotischer Druck auf 3 gesetzt wird. Der isotonische Koeffizient des Rohrzuckers ist 1,88; also ist eine Rohrzuckerlösung isotonisch mit einer Salpeterlösung, wenn die molekulare Konzentration ersterer zur molekularen Konzentration letzterer im Verhältnis 3 : 1,88 steht (H. de Vries).

Isotonie, also gleichen osmotischen Druck, findet man bei aequimolekularen Lösungen verschiedener neutralen organischen Substanzen und organischen Säuren. Ziemlich analoge Erscheinungen als bei den Pflanzenzellen kann man bei den Blutkörperchen beobachten; dieselben wurden von Donders und Hamburger zuerst untersucht; letzterer arbeitete die Untersuchung zu einer Methode der Molekulargewichtsbestimmung aus.

§ 58. **Abweichungen.**

Die in diesem Kapitel beschriebenen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung führen bei einer grossen Gruppe von Stoffen zu Ergebnissen, welche mit den herrschenden chemischen Ansichten nicht in Uebereinstimmung sind. Die Gruppe umfasst die starken Säuren, die starken Basen und die Salze. Von Arrhenius wurde (1887) der Satz ausgesprochen, dass Abweichungen vorkommen bei allen Substanzen, welche in gelöstem Zustande die *Elektrizität leiten*, welche *Elektrolyte* sind; je besser die Lösungen leiten, um so grösser ist die Abweichung.

Im allgemeinen sind organische Substanzen schlechte, *minerale* Substanzen gute Leiter. Starke Säuren leiten

besser als schwache; organische Säuren leiten erst bei sehr grosser Verdünnung in merklichem Grade. Organische Salze sind gute Leiter.

Dies alles gilt für Stoffe, welche in *Wasser* gelöst sind. Andere Lösungen verursachen die Abweichungen nicht, oder in geringerem Grade, und in Uebereinstimmung hiermit haben Salze, Säuren und Basen, in andern Flüssigkeiten gelöst, ein viel geringeres Leitungsvermögen. Kaliumacetat z.B. gibt in wässeriger Lösung eine abnorm grosse Gefrierpunktserniedrigung; in alkoholischer Lösung jedoch bedingt es eine Dampfdruckverminderung von der Grösse, wie die Theorie des osmotischen Druckes erfordert.

§ 59. **Prinzip der elektrolytischen Dissociation.**

Ein lösliches Salz löst sich in Wasser, indem seine Molekeln zum Teil in *Ionen* zerfallen.

BEMERKUNG. Ionen sind Atome oder Atomkomplexe, welche die selbe Zusammensetzung haben als die Substanzen, welche aus dem Elektrolyte durch die Wirkung des Stromes entstanden und mit *Elektrizität geladen sind.* Sie geben jene Elektrizität erst ab, wenn der Strom sie an die Pole führt. Die Wirkung des Stromes auf den Elektrolyt ist also nicht die Zerlegung, denn das Salz war schon bei seiner Lösung in Ionen zerlegt, sondern die *Ueberführung* der Ionen nach den Polen. Eben weil die Ionen mit Elektrizität geladen sind, können sie in Wasser bestehen, ohne auf dasselbe einzuwirken. Ein normales Kaliumatom würde sofort das Wasser zerlegen; ein geladenes Kaliumion jedoch verhält sich neutral zum Wasser, bis ihm die Elektrizität entnommen wird, wie dies bei seiner Berührung mit der negativen Elektrode geschieht. — Auch starke Säuren und Basen *zerfallen zum* grössten Teile in Ionen.

Beispiele. KCl ist in seiner wässerigen Lösung zum Teile gespalten in Ionen (K +) und (Cl —). KNO_3 in (K +) und (NO_3 —). H_2SO_4 je nach der Verdünnung in (H +) und (HSO_4 —) oder in (H +), (H +) und (SO_4 —). Kaliumacetat in (K +) und ($C_2H_3O_2$ —).

§ 60. **Einige Sätze über die elektrolytische Dissociation.**

a. Diese Dissociation nimmt mit dem Verdünnungsgrade zu, und nähert sich bei fortschreitender Verdünnung einem Maximalwerte.

Beispiel. Bei mässiger Konzentration ist Chlorkalium in seiner Lösung zum Teile dissociiert in Ionen K und Cl. Der Zustand ist also:

$$xKCl + (1 - x)(K +) + (1 - x)(Cl -).$$

Der Grad der Dissociation hat bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten Konzentration einen bestimmten Wert. Bei fortschreitender Verdünnung nimmt x ab, und (1 — x) nimmt zu, bis schliesslich bei unendlicher Verdünnung alle Molekeln KCl in Ionen zerlegt sind.

b. Die Dissociation ist bei mässiger Konzentration am weitesten fortgeschritten bei *starken* Säuren und Basen und deren Salzen, überhaupt bei stark reaktionsfähigen Substanzen.

Die Reaktionen der analytischen Chemie sind grösstenteils Reaktionen zwischen Ionen.

Z.B.: die Bildung von Chlorsilber aus Silbernitrat und Chlornatrium verläuft nach der Gleichung:

$$Na \mid ClAq + Ag \mid NO_3\,Aq = AgCl\,(fest) + Na \mid NO_3\,Aq.$$

BEMERKUNG 1. Man bezeichnet den Zustand der Disso-

ciation häufig durch einen vertikalen Strich zwischen den Ionen der Molekel.

Bemerkung 2. Bei einer flüchtigen Betrachtung kommt es sonderbar vor, dass eben Körper, wie HCl, NaOH und KCl am meisten dissociiert sind. Man beachte jedoch, dass diese Substanzen immer als die reaktionsfähigsten bekannt waren, und die Reaktionsfähigkeit wird eben bedingt von der Leichtigkeit, mit welcher die Stoffe ihre Bestandteile austauschen.

Bemerkung 3. Aus der Existenz der elektrolytischen Dissociation erklärt sich auch, warum z.B. das Chlor nicht immer die selbe Reaktion zeigt. Sind doch die Reaktionen nach der Theorie von Arrhenius keine Reaktionen von Atomen, sondern von Ionen. Daher wird $K \mid ClO_3$ mit $Ag \mid NO_3$ nicht AgCl bilden, denn nicht das Atom Cl reagiert, sondern das Ion ClO_3.

Bemerkung 4. Die Rolle des Phenolphtaleïns beim Titrieren wird durch die Theorie von Arrhenius erläutert.

Phenolphtaleïn ist eine Substanz von sehr komplizierter Konstitution und enthält zwei Phenolreste, Gruppen C_6H_4OH. Die Gruppen teilen der Substanz in gewissem Grade die Eigenschaften einer Säure mit, sodass man das Phenolphtaleïn als eine organische Säure RH betrachten kann. Wie alle organischen Säuren, ist auch diese Substanz in wässeriger Lösung fast nicht elektrolytisch dissociiert, was hingegen mit den Salzen wohl der Fall ist. Bei der Neutralisierung mittels einer Base bildet sich ein Salz RK, und dieses ist dissociiert in Ionen (R —) und (K +). *Die Rotfärbung ist also die Bildung von Ionen* (R —) aus der nicht gespaltenen Substanz RH.

Dass diese Erklärung richtig ist, ergibt sich erstens aus der Thatsache, dass *alle löslichen Basen* mit Phenolphtaleïn die selbe Rotfärbung hervorrufen, und zweitens aus der Thatsache, *dass die Rotfärbung in alkoholischer Lösung*

äusserst schwach ist — und Alkohol hebt die elektrolytische Dissociation fast vollständig auf, vgl. § 58 —, jedoch intensiver wird, wenn man die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt.

c. Hinsichtlich des osmotischen Druckes und der dazugehörigen Erscheinung hat jedes Ion den Wert einer Molekel.

Dieser Satz erklärt sich daraus, dass jedes Ion sich in der Flüssigkeit als ein selbständiges Ganzes bewegt.

Der Satz selbst erklärt das Auftreten von Abweichungen von der Theorie des osmotischen Druckes, wie Van 't Hoff dieselbe ausgesprochen. Wir wollen dieses an einem Beispiele klar machen.

Wie gesagt, ist der Zustand des Chlorkaliums in einer wässerigen Lösung folgender:

$$(1 - x)\,KCl + x\,(Cl -) + x\,(K +).$$

Hat man n Molekeln KCl gelöst, so befindet sich in der Lösung

$$n\,[(1 - x)\,KCl + x\,(Cl -) + x\,(K +)].$$

Die Zahl der selbständig sich bewegenden Teilchen ist also nicht n, sondern

$$n\,[(1 - x) + 2\,x] = n\,(1 + x).$$

Da nun der osmotische Druck der Anzahl der gelösten Molekeln proportional ist, und auch jedes Ion als ein selbständig sich bewegendes Teilchen funktioniert, so wird der Wert dieses Druckes nicht von einer Anzahl n Molekeln im Liter bedingt werden, sondern von einer Anzahl $n\,(1 + x)$ Teilchen.

Die Grösse x wächst mit wachsender Verdünnung, *hat den Maximal*wert 1, und also würde bei der äus-

sersten Verdünnung der osmotische Druck den *doppelten* theoretischen Wert haben.

Diese Betrachtung gilt auch für die Erscheinungen der Gefrierpunktserniedrigung u.s.w.

Wenn man für eine Chlorkaliumlösung von bestimmter Konzentration die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, so kann man die erhaltene Zahl mit der vergleichen, welche man bekommen *würde*, wenn keine Spaltung stattfände, und so den Wert von x berechnen; denn das Verhältnis zwischen der beobachteten und der theoretischen Zahl ist nach obiger Betrachtung $(1 + x)$.

§ 61. **Bestätigung der Theorie des osmotischen Druckes.**

a. Die Abweichungen von der Theorie des osmotischen Druckes treten auf bei den Elektrolyten.

Auf diese Thatsache wurde schon hingewiesen.

b. Die Abweichungen sind bei grosser Verdünnung bedeutender.

c. Der Grad der Dissociation, berechnet aus der Gefrierpunktserniedrigung ist demjenigen gleich, den man aus der Leitfähigkeit der Lösung bestimmt.

Nach der Theorie von Arrhenius wird in einer Lösung die Elektrizität nur von den Ionen geleitet, nicht aber von den unzerlegten Molekeln. Zur Bestimmung des Dissociationsgrades für eine bestimmte Konzentration vergleicht man die Leitfähigkeit einer Lösung von jener Konzentration mit ihrer Leitfähigkeit bei der äussersten Verdünnung: im letzteren Fall hat das Leitungsvermögen seinen Maximalwert. Aus jenen Daten kann man die Anzahl der freien Ionen und den Grad der Dissociation für die erste Konzentration berechnen.

Bemerkung. Das Leitungsvermögen soll immer reduziert werden auf eine bestimmte Konzentration der Lösung; denn bei der Verdünnung schreitet die Dissociation zwar weiter, die Konzentration der gelösten Substanz jedoch nimmt ab.

Der Dissociationsgrad nun, wie man denselben mittels des Leitungsvermögens der Flüssigkeit bestimmt, ist der selbe als der, welchen man aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnet.

d. Wenn die Dissociation gehemmt wird, verschwinden die Abweichungen.

Alkoholische Lösungen leiten sehr schlecht, und in diesen Lösungen ist die Dissociation fast vollständig aufgehoben. Auch verhalten sie sich normal inbezug auf die Dampfdruckverminderung.

e. Das Gesetz der Thermoneutralität. Vgl. § 32.

Die Mischung verdünnter Salzlösungen veranlasst keine calorische Wirkung. Diese Thatsache erklärt sich leicht aus der Theorie der Dissociation; denn in verdünnter Lösung sind die Salze nahezu vollständig dissociiert, und durch ihre Mischung *tritt keine Zustandsänderung ein.*

$Na \mid Cl\ Aq + K \mid NO_3\ Aq$ ist vor wie nach der Mischung eine Lösung von Ionen ($Na +$), ($Cl -$), ($K +$), ($NO_3 -$) in Wasser.

f. Die Neutralisation einer starken Base durch eine starke Säure liefert stets die gleiche Wärmetönung.

Salzsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure liefern in verdünnter Lösung für molekulare Mengen nahezu die selbe Wärmemenge, + 13,7 Cal.

z.B. $ClH\ Aq + KOH\ Aq = KCl\ Aq + H_2O$ .... + 13,7 Cal.

Nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation soll diese Reaktion jedoch folgenderweise ausgedrückt werden:

$Cl \mid HAq + K \mid OHAq = K \mid ClAq + H_2O .... + 13,7$ Cal.

Also hat die Mischung der Lösung kein anderes Resultat, als *die Bildung des Wassers aus seinen Ionen.* Die Bildungswärme des Wassers aus seinen Ionen ist also + 13,7 Cal.

Da nun die starken Basen und die starken Säuren alle von Wasser fast vollständig in Ionen zerlegt werden, ist bei der Mischung der Lösungen in allen Fällen der einzige Vorgang die Bildung von Wasser aus seinen Ionen, und also die calorische Wirkung in all jenen Fällen von gleicher Grösse.

SECHSTES KAPITEL.

LICHTERSCHEINUNGEN.

---

§ 62. **Gefärbte Flammen.** Mehrere Salze, in eine nicht leuchtende Gasflamme eingeführt, erteilen derselben eine Färbung, welche häufig für das Metall des Salzes charakteristisch ist. Natriumsalze färben die Flamme gelb, Kaliumsalze violett, Baryumsalze grün. In der analytischen Chemie benutzt man diese Färbungen, um mehrere Metalle nachzuweisen.

Manchmal jedoch genügt die Farbeerscheinung nicht zur Charakterisierung eines Elementes, denn die Farbe desselben kann von der eines andern verdeckt werden, und fast niemals vermisst man die intensiv gelbe Natriumfarbe. Darum ist man genötigt, die beobachtete Erscheinung zu analysieren und das Licht in seine Bestandteile zu zerlegen. Ein rohes Zerlegungsmittel ist ein Kobaltglas oder ein Indigoprisma; dieselben lassen das Natriumlicht nicht durch, wohl aber das Kaliumlicht; sie gestatten also, das Kaliumlicht in einem Gemenge beider Lichtarten zu beobachten.

§ 63. Weit genauer aber ist die Analyse mittels des Spektroskops. Mit diesem Apparate betrachtet man einen schmalen Streifen der Flamme, und das von jenem Streifen ausstrahlende Licht trifft ein Prisma, welches die Bestandteile des Lichtes, jeden nach seinem Brechungskoeffizienten ablenkt, sodass man im austretenden Licht die Bestandteile neben einander wahrnehmen kann.

Jede Färbung, von einem Metall im Dampfzustande der Flamme erteilt, besteht aus einer bestimmten Anzahl Lichtarten von bestimmter Brechbarkeit; die Beobachtung dieser Lichtarten und die Bestimmung ihrer Brechungskoeffizienten gibt ein scharfes Mittel, das Auftreten der Metalle in der Flamme nachzuweisen.

Bemerkung 1. Während leuchtende Dämpfe nur wenige Strahlen beobachten lassen, besteht das *Spektrum* (d.h. die Gesamtheit der gebrochenen Strahlen) glühender fester oder flüssiger Körper aus einer unabgebrochenen Reihe von Lichtarten.

Meistens erhält man nur das Spektrum des freien *Metalles, wenn* man ein Salz in die Flamme einführt,

indem die Substanzen der Flamme die Verbindung zerlegen und reduzieren, und also das Metall selbst in freiem Zustande beobachtet wird. Wenn es gelingt, Salze und Oxyde unzerlegt in der Flamme zum Glühen zu bringen, erhält man andere Spektra.

Bemerkung 2. Nach einer Untersuchung von Pringsheim soll das Leuchten des Metalles nicht von der Temperatur der Flamme verursacht werden, sondern nur von der chemischen Einwirkung der Flamme auf das Salz oder das Oxyd, also von der Reduktion.

Für mehrere Metalle reicht die Temperatur der Gasflamme nicht aus, um sie in glühenden Dampf zu verwandeln. In diesen Fällen verfertigt man Elektroden aus jenen Metallen und lässt zwischen denselben elektrische Funken überspringen: letztere führen Spuren der Metalle mit und verflüchtigen sie.

Das Spektrum eines gasförmigen Stoffes erhält man, indem man das Gas stark verdünnt in eine Röhre bringt und einen Induktionsstrom hindurchleitet; das Gas erhitzt sich zum Glühen, und die Farbe wird mit dem Spektroskop analysiert

Da das Licht eines jeden dampfförmigen Elementes ein System von Strahlen von bestimmter Brechbarkeit bildet, weisen bestimmte Linien im Spektrum auf ein bestimmtes Element hin; das Auffinden noch nicht beobachteter Linien kann daher zur Entdeckung eines neuen Elementes führen. In der That hat die Spektralanalyse die Entdeckung mehrerer Elemente veranlasst; z.B. Caesium, Indium, Gallium, Germanium.

Bemerkung 3. Eigentümliche Erscheinungen treten auf bei der spektralanalytischen Untersuchung von Salzen der *sogenannten seltenen Erden,* Erden der Didymiumgruppe, der

Erbiumgruppe, der Yttriumgruppe. Zu einer wohlbegründeten Theorie über die Natur dieser Erden ist man nicht gelangt, jedoch ist wahrscheinlich, dass sie *Gemenge verschiedener Oxyde* darstellen und nicht nur aus einem einzigen Oxyde bestehen.

§ 64. Während leuchtende Dämpfe Lichtarten von bestimmter Brechbarkeit ausstrahlen und im Spektroskop ein leuchtendes Linienspektrum geben, absorbieren sie aus weissem Licht (d.h. einem Lichtgemenge, das Strahlen jeder Brechbarkeit enthält und also ein kontinuierliches Spektrum gibt) diejenigen Lichtarten, *welche sie selbst aussenden können*, und das Spektrum des durchgelassenen Lichtes weist dunkle Linien auf an denjenigen Stellen, wo der absorbierende Dampf leuchtende Linien hervorrief. Auch nicht leuchtende Dämpfe absorbieren Licht.

Diese Thatsache spielt eine wichtige Rolle in der Erklärung der schwarzen Linien, welche in dem Sonnenspektrum auftreten. Jene dunklen Linien befinden sich an den selben Stellen des Spektrums, wo die Metalle leuchtende Linien hervorrufen. Kirchhoff hat aus diesen Thatsachen folgende Hypothese abgeleitet. Die Sonne besteht aus einem festen oder flüssigen Kerne, der von einer Atmosphäre von glühenden Dämpfen umgeben ist. Der Kern sendet weisses Licht aus, und wenn dieses Licht zur Erde gelangt, ist es von denjenigen Strahlen beraubt, welche von der Sonnenatmosphäre absorbiert wurden. Die dunklen Linien des Sonnenspektrums weisen also auf die die Sonnenatmosphäre konstituierenden Elemente hin, welche aber auch *im* Sonnenkerne sich vorfinden müssen. Da nun die *dunklen Linien* des Sonnenspektrums den leuchtenden

Linien des Lichtes glühender Dämpfe irdischer Elemente entsprechen, so muss man schliessen, dass die Sonne und die Erde wenigstens grösstenteils aus denselben Elementen zusammengesetzt sind. Auch Fixsterne geben ein von dunkeln Linien durchschnittenes Spektrum.

§ 65. **Photochemische Wirkungen.**

Bei den vorhin beschriebenen Lichterscheinungen war die Substanz, welche vom Licht betroffen wurde und dieses absorbierte, keiner chemischen Änderung ausgesetzt. Es gibt aber eine Reihe von Wirkungen des Lichtes, bei welchen die beleuchtete Substanz eine Veränderung chemischer Natur erleidet. Inbezug auf jene Wirkungen ist man zu folgenden allgemeinen Sätzen gelangt:

a. Alle Lichtarten vom Infrarot bis zum Ultraviolett sind im Stande eine *photochemische* Wirkung auszuüben.

Bemerkung 1. Nicht richtig also ist die Behauptung, nur das violette Licht sei einer chemischen Wirkung fähig. Die in der Natur am meisten sich offenbarende photochemische Wirkung, die Zerlegung der atmosphärischen Kohlensäure unter dem Einflusse grüner Pflanzenteile, wird hauptsächlich von dem gelben Bestandteile des Sonnenlichts verursacht. — So ist es auch nicht richtig, von einer an chemisch wirksamen Strahlen reicher Lichtart zu sprechen; denn jede Lichtart kann bestimmte, ihrer Natur entsprechende chemische Wirkungen hervorrufen.

b. Photochemische Wirkungen werden nur von solchen Strahlen ausgeübt, welche die beleuchtete *Substanz absorbiert.*

Bemerkung 2. Der reziproke Satz, dass Absorption notwendig mit chemischer Wirkung verknüpft ist, ist unrichtig.

c. Die Natur der beleuchteten Substanz bedingt die Natur der chemischen Wirkung. Rotes Licht jedoch wirkt meistens oxydierend, violettes Licht reduzierend auf metallische Verbindungen. Wechselseitige Einwirkungen von Metalloïden werden häufig von violettem Licht begünstigt.

d. Die Empfindlichkeit einer Substanz für Strahlen einer bestimmten Brechbarkeit wird gesteigert durch die Beimischung anderer Stoffe, welche jene Strahlen absorbieren.

e. Eine Substanz wird häufig von einer Farbe schneller zersetzt, wenn erstere mit andern Stoffen gemischt ist, welche sich mit den Zersetzungsprodukten vereinigen.

Bemerkung 3. Diese Thatsache erklärt sich daraus, dass die Festlegung der Zersetzungsprodukte die Rückbildung der ersten Substanz unmöglich macht.

§ 66. Photochemische Extinktion ist die Erscheinung, dass Strahlen, die ein lichtempfindliches Medium passiert haben, in ihrer chemischen Wirksamkeit geschwächt sind, wenn sie eine zweite Schicht des selben Mediums durchlaufen, indem diese Schwächung nicht auf eine rein optische Absorption zurückgeführt werden kann.

Beispiel. Licht, welches eine Schicht Chlorknallgas passiert hat, hat in seiner chemischen Wirksamkeit eine grössere Schwächung erfahren, als wenn es

eine halb so lange Schicht[1]) reinen Chlors durchlaufen hat, und doch ist die rein optische Absorption in beiden Fällen die selbe.

Die Thatsache, dass die chemische Wirkung des Lichtes häufig nicht unmittelbar nach der Absorption, sondern erst nach einiger Zeit ihre grösste Intensität erreicht, heisst die photochemische *Induktion*.

Bemerkung. Beim Chlorknallgas lässt sich die Induktion erklären aus der Annahme, dass der Wasserstoff und der Sauerstoff nicht unmittelbar auf einander einwirken, sondern durch die Vermittlung des Wasserdampfes, welcher erst eine Zwischenverbindung bildet. Vielleicht ist der Vorgang folgender:

$$H_2O + Cl_2 = Cl_2O + H_2$$

und

$$2H_2 + Cl_2O = H_2O + 2\,ClH.$$

Es würde dann einiger Zeit bedürfen, ehe sich eine genügende Menge Cl_2O gebildet hat, welche die zweite Reaktion einleiten kann.

Diese Hypothese wird von der Thatsache gestützt, dass *feuchtes Chlorknallgas* für Licht viel empfindlicher ist als *trockenes*.

§ 67. Entwicklung eines photographischen Bildes und Fixierung.

Bei sämtlichen photographischen Methoden wirkt das Licht nur eine kurze Zeit auf die empfindliche Platte ein, und in dieser Zeit wird kein sichtbares Bild erzeugt. Wenn man aber die Platte sofort nach der Exposition der Wirkung eines sogenannten *Entwicklers* aussetzt, erscheint das Bild allmählich. Dieser Entwickler ist bei den neueren Methoden eine redu-

[1]) Eine halb so lange Schicht, da ein Volum Chlorknallgas nur ein halbes *Volum Chlor* enthält.

zierende Substanz, welche das Silbersalz der empfindlichen Platte reduziert und zwar namentlich an jenen Stellen, wo das Licht eingewirkt und gleichsam ein latentes Bild erzeugt hatte.

Bemerkung. Die Erklärung des Entwicklungsvorganges ist fast rein hypothetisch, und stützt sich auf die schon lange nicht mehr benutzte Daguerreotypie. Daguerre (1838) setzte eine an der Oberfläche schwach jodierte Silberplatte während einiger Sekunden der Einwirkung des Lichtes aus. In dieser Zeit wurde kein sichtbares Bild erzeugt, und Daguerre brachte dann die Platte mit Quecksilberdämpfen in Berührung. Diese Dämpfe schlugen am schnellsten auf denjenigen Stellen der Platte nieder, wo das Licht Spuren Silber gebildet hatte, und die Oberfläche infolgedessen einigermassen roh war.

Indem man jene Thatsache voraussetzt, vermutet man, dass auch bei den neuen, chemischen Entwicklungsmethoden der Entwickler zuerst jene Stellen angreift, wo die empfindliche Schicht schon spurweise zersetzt wurde. Das Bromsilber der Bromsilbergelatine-Platten, spurweise vom Licht zersetzt, konzentriert die Wirkung des Entwicklers um jene Punkte, wo schon Zersetzung eingetreten war, und an jenen Punkten findet eine schnelle Reduktion, und also auch eine schnelle Silberausscheidung statt.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass diese Erklärung von sehr hypothetischer Natur ist.

Wenn das Bild entwickelt ist, wird es haltbar gemacht oder *fixiert*. Man taucht die Platte in eine Lösung einer Substanz, welche den nicht zersetzten Teil des lichtempfindlichen Stoffes löst und so beseitigt.

Jetzt aber hat man nur ein sogenanntes *Negativ* erhalten: die lichten Stellen des photographischen *Objekts haben* viele Strahlen ausgesandt, eine starke

Silberausscheidung veranlasst und ein dunkles Bild erzeugt; die dunklen Stellen hingegen erzeugten ein lichtes Bild. Man erhält das Positiv, indem man die negative Platte auf lichtempfindliches Papier legt und dem Lichte aussetzt: offenbar wird jetzt die Verteilung von Licht und Schatten gerade umgekehrt.

§ 68. **Farbenphotographie.**

Im Jahre 1891 ist es Lippmann gelungen, das Sonnenspektrum mit seinen Farben zu photographieren. Er brachte hinter die lichtempfindliche Platte eine Quecksilberschicht, und setzte das System dem Licht aus. Die Aetherschwingungen dringen durch das Glas, stossen auf das Quecksilber und werden zurückgeworfen; und diese zurückgeworfenen Schwingungen interferieren mit frischen Schwingungen und bilden *stehende Wellen.* Die Wellenlänge dieser Wellen ist äusserst klein, und daher befinden sich mehrere Bäuche und Knoten in der empfindlichen Schicht, indem die Zersetzung des Silbersalzes in den Bäuchen ihre Maximalintensität erreicht, in den Knoten hingegen null ist. Infolgedessen bilden sich Silberschichten in der empfindlichen Schicht, diese Schichten sind für jede Farbe durch Distanzen von einer halben Wellenlänge von einander getrennt; sie bedingen Interferenzerscheinungen des weissen Lichtes, das auf die Platte fällt, und reflektieren daher die selbe Farbe, als die, von welcher sie erzeugt wurden.

SIEBENTES KAPITEL.

DAS PERIODISCHE SYSTEM.

§ 69. Das periodische System ist eine Gruppierung der Elemente, welche beruht auf dem Satze, dass *die Eigenschaften der Elemente*, in soweit sie sich in Zahlen ausdrücken lassen, *periodische Funktionen ihrer Atomgewichte darstellen.*

Bemerkung 1. Eine Grösse A ist eine Funktion einer Grösse B, wenn sie zugleich verändern, und jedem Werte von B ein oder mehr Werte von A entsprechen. So ist A eine Funktion von B in folgenden Gleichungen:

$$A = 3B$$
$$A = B^n$$
$$A = B^n + p$$
$$A = \sqrt{(B^n + p)}$$
$$A = \text{arc. sin. } B.$$

A ist eine *periodische* Funktion von B, wenn bei fortwährendem Wachsen von B, nach regelmässigen Intervallen, A den selben Wert wiederbekommt. So ist in der Gleichung

$$A = \text{sin. } B$$

A eine periodische Funktion von B, denn für einen bestimmten Wert von B hat A einen bestimmten Wert; den selben Wert jedoch hat A, wenn B um 360^0 oder 720^0 oder n-mal 360^0 grösser wird, und also erhält A nach jedem Intervalle von 360^0 den selben Wert wieder.

Man nennt das Intervall eine *Periode*, und *auch* ist eine *Periode* die Gesamtheit der Werte von A, wenn B ein Intervall durchlaufen hat.

Bemerkung 2. Der Grundgedanke des periodischen Systems ist die periodische Funktion. Jedoch ist die Periodizität

nicht mit mathematischer Genauigkeit an eine Periode von bestimmtem Intervalle gebunden. Daher drückt man sich mehr in Uebereinstimmung mit der Sachlage aus, wenn man sagt: ordnet man die Elemente nach steigendem Atomgewicht hintereinander, so kann man ihre Gesamtheit in mehrere Gruppen zerlegen, und die Eigenschaften einer Gruppe kehren in den andern an übereinstimmenden Stellen wieder.

Bemerkung 3. Schon seit lange suchte man Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten; man wurde bald aufmerksam auf mathematische Beziehungen zwischen den Atomgewichten jener Elemente, welche nach der Gesamtheit ihrer Eigenschaften eine natürliche Familie bilden. So ist das Atomgewicht von Strontium nahezu der Mittelwert der Atomgewichte von Calcium und Baryum, das Atomgewicht von Natrium nahezu der Mittelwert der Atomgewichte von Lithium und Kalium. Zeuner hat (1857) die Gesamtheit der damals bekannten Elemente in *Triaden* eingeteilt.

In den Jahren 1862 und 1863 versuchten de Chancourtois und Newlands die Systematik der Elemente nach den Atomgewichten durchzuführen; letzterer sprach aus, dass im allgemeinen je im achten Element die selben Eigenschaften wiederkehren: *das Gesetz der Oktaven.*

Im Jahre 1869 wurde von Mendelejeff und Lothar Meyer die Periodizität der Eigenschaften im Zusammenhange mit den Atomgewichten ausgesprochen: sie gründeten ein System, das den Gedanken der Periodizität streng durchzuführen versuchte, und dieses ihr System benutzt man heutzutage.

§ 70. **Graphische Darstellung.**

Wenn man in einer Ebene Punkte inbezug auf zwei Axen so bestimmt, dass die Abscisse dem Atomgewicht, die Ordinate einer in Zahlen ausdrückbaren Eigenschaft der Elemente proportional sind, und die auf diese Weise bestimmten Punkte durch gerade Linien verbin-

det, so bekommt man eine gebrochene Kurve, aus mehreren Wellen zusammengesetzt. Die Eigentümlichkeiten der studierten Eigenschaft in einer Welle kehren in den andern Wellen an entsprechenden Stellen wieder. Die periodische Aenderung der physikalischen Eigenschaften der Elemente zeigt sich am schönsten in der graphischen Darstellung des Atomvolums.

Eine aus Wellen zusammengesetzte Kurve ist daher eine graphische Darstellung des periodischen Systems.

§ 71. **Tabellarische Darstellung.**

Wenn man die Gruppen der zusammengehörigen Elemente in horizontalen Reihen untereinander stellt, erhält man das periodische System in einer Tabelle. Auch hier folgen die Elemente von links nach rechts ihren Atomgewichten, und die Eigenschaften, welche in einer horizontalen Reihe auftreten, werden in den anderen Reihen an analogen Stellen wiedergefunden. Infolgedessen findet man die Elemente mit analogen Eigenschaften in der selben vertikalen Reihe geordnet [1]).

§ 72. **Kleine und grosse Perioden.**

Bei den zwei ersten Perioden, deren jede sieben Elemente enthält, ist die Uebereinstimmung der entsprechenden Glieder sehr gross. Die dritte Periode fängt an mit Kalium, das dem Natrium enspricht; aber zwischen Kalium und Rubidium, mit welchem die vierte anfängt, findet man 16 Elemente, und nach Rubidium soll man wiederum 16 Elemente [2]) passieren,

---

[1]) In diesem Buche ist eine Tabelle des Systemes, hauptsächlich nach der Anordnung Lothar Meyers gegeben, von welcher die Tabelle von Mendelejeff nicht wesentlich verschieden ist.

[2]) *Die Existenz* eines Elementes vom Atomgewicht ungefähr 100 wird 'er *hypothetisch* angenommen.

bevor man im Cäsium ein Element von grosser Analogie mit Kalium und Rubidium antrifft. Man soll also in diesem Falle zwei Perioden von je 17 Elementen annehmen, und in der That lassen sich diese Gruppen von 17 Elementen in ihren meisten Eigenschaften als selbständige Perioden betrachten. Man nennt sie daher *grosse* Perioden, im Gegensatz zu den *kleinen*, welche von den Gruppen Li—F und Na—Cl gebildet werden.

Die grossen Perioden jedoch zerfallen in bezug auf gewisse Eigenschaften in zwei Gruppen von *sieben* Elementen, indem man in jenen Gruppen eine schwache Analogie mit den kleinen Perioden nachweisen kann; die restierenden *drei* Elemente zeigen keine Analogie und werden daher in eine besondere Reihe geordnet. In der Tabelle von L. Meyer wird die erste grosse Periode von der dritten und vierten horizontalen Reihe gebildet; die sieben ersten Elemente der ersten Reihe bilden die erste, die sieben Elemente der zweiten Reihe die zweite Gruppe. Die Hauptanalogie mit den kleinen Perioden zeigt sich, wenn man die grosse Periode als ein Ganzes betrachtet; die sekundäre Analogie, diejenige der Valenz, offenbart sich in jeder Gruppe.

§ 73. Nicht nur existiert die beschriebene Regelmässigkeit in der Wiederkehr der Eigenschaften der Elemente, auch die Aenderung der Eigenschaften der Elemente einer selben Periode lässt sich manchmal unter bestimmte Regeln bringen. Im allgemeinen weisen die physikalischen Eigenschaften, wenn sie in Zahlen ausdrückbar sind, in der Mitte einer Periode ein Maximum oder ein Minimum auf.

Das spezifische Gewicht (für den festen Zustan

wächst bis zur Mitte der Periode, erreicht dort ein Maximum und nimmt dann wieder ab.

Das *Atomvolum* (d.h. der Quotient aus dem Atomgewicht und dem spezifischen Gewichte im festen Zustand) nimmt ab bis zur Mitte der Periode, erreicht dort ein Minimum und wächst dann wieder.

Wenn man die Beziehung zwischen Atomvolum und Atomgewicht mittels einer Kurve graphisch darstellt (vgl. § 70), bekommt man eine Vereinigung von Wellen, welche den Begriff der Periodizität der Eigenschaften sehr deutlich zum Ausdruck bringt. Auch andere Eigenschaften finden in der Stelle der Elemente auf der Kurve ihren Ausdruck. Der *absteigende* Teil der Welle, den niedrigsten Punkt mitgerechnet, enthält die *schwer schmelzbaren* und *nicht flüchtigen* Elemente, der aufsteigende Teil die *leicht schmelzbaren* und *flüchtigen*.

Die *Atomwärme*, welche für die meisten festen Elemente eine nahezu konstante Grösse ist (vgl. § 24), kann auch als eine dem Gesetze der Periodizität unterworfene Grösse betrachtet werden, insofern ihre Variation in allen Perioden nahezu null ist. Wenn man, wie beim Atomvolum, die Atomwärme in ihrem Verhältnisse zum Atomgewicht graphisch darstellt, bekommt man eine gerade Linie.

Die Elemente, welche vom Gesetze von Dulong und Petit erheblich abweichen, befinden sich in der ersten und der zweiten Periode, indem sie in ihrer Abweichung eine gewisse Regelmässigkeit aufweisen: die Atomwärme fällt herab bis zur Mitte der Periode und steigt dann wieder.

Die Valenz nimmt in der ersten und der zweiten

horizontalen Reihe zu von 1 bis 4, und fällt dann herab bis auf 1. (Die Valenz wird hier aus den Wasserstoff- und den Kohlenwasserstoffverbindungen und, falls solche nicht existieren, aus den Chlorverbindungen hergeleitet). Auf der rechten Seite des Systemes findet man Elemente, denen mehr als eine Valenz zukommt, und während die niedrigste von 4 auf 1 herabfällt, steigt die höchste von 4 bis 7, wie aus den Sauerstoffverbindungen ersichtlich ist.

In den grossen Perioden kann man hinsichtlich der Valenz die Existenz einer *doppelten Periodizität* konstatieren. Von Kalium bis Mangan steigt die Valenz in den salzbildenden Oxyden von 1 bis 7 (K_2O — $Mn_2 O_7$), und in der selben Periode wird eine zweite Reihe gebildet von Kupfer bis Brom (Cu_2O — Br_2O_7). Jene zwei Reihen zeigen also eine sekundäre Analogie mit den kleinen Hauptperioden, und eben auf diese Thatsache stützt sich die Anordnung der grossen Perioden in der Tabelle von L. Meyer, indem jedesmal drei Elemente, bei deren Valenzwechsel sich keine Analogie mit den kleinen Hauptperioden erblicken lässt, eine gesonderte Stelle haben.

Auch noch andere Eigenschaften der Elemente gelangen im periodischen System mehr oder weniger genau zum Ausdruck. Jedoch ist das wichtigste schon oben mitgeteilt worden.

§ 74. **Anwendungen des periodischen Gesetzes.**

a. Korrektion der Atomgewichte.

Da die Gesamtheit der Eigenschaften eines Elementes mit dem Atomgewichte zusammenhängt, kann man *sowohl jene Gesamtheit* wie das Atomgewicht benutzen,

um dem Elemente seinen Platz im Systeme zu geben. Die Einführung des natürlichen Systems hat daher für mehrere Elemente zu einer Abänderung des Atomgewichtes geführt. Indium, für dessen Atomgewicht man den Wert 75,6 annahm, müsste nach der Gesamtheit seiner Eigenschaften zwischen Zinn und Cadmium stehen; darum hat man das Atomgewicht um die Hälfte vergrössert und auf 113,4 gebracht. Auch die Metalle der Platingruppe sind einer neuen Untersuchung unterworfen worden, und diese hat für ihre Atomgewichte Werte ergeben, in Uebereinstimmung mit dem Platz, der den Elementen nach ihren übrigen Eigenschaften angewiesen wurde.

Bemerkung 1. Für Nickel und Kobalt jedoch, sowie für Tellurium, entsprechen nach den neuesten Untersuchungen die Atomgewichte nicht der Stellung jener Elemente im Systeme.

b. Vorhersagung der Existenz noch unbekannter Elemente.

In der Tabelle erblickt man mehrere Lücken; es ist zu erwarten, dass dieselben von noch zu entdeckenden Elementen ausgefüllt werden, die zufolge ihres Atomgewichtes und sonstiger Eigenschaften, Anspruch darauf haben. Es ist möglich, vorher die Ordnung des Atomgewichtes und die Eigenschaften jener Elemente zu bestimmen. Solche Erwartungen haben schon einige Male ihre Bestätigung gefunden, und zwar für Gallium, Scandium und Germanium. Vgl. jedoch § 75.

c. Bestimmung des Atomgewichtes.

Wie aus *a* erhellt, führt die Bestimmung des Platzes eines Elementes zur Bestimmung der Ordnung seines *Atomgewichtes*, und diese Grösse kann man mit Hülfe *alytischen* Daten korrigieren.

d. Die Einheit der Elemente.

Die Thatsache, dass mehrere Eigenschaften der Elemente mit einer rein mathematischen Eigenschaft, dem Atomgewichte, zusammenhängen, hat dem schon früh aufgekommenen Gedanken, dass alle Elemente als Kondensationen einer selben Ursubstanz zu betrachten seien, eine neue Stütze gegeben. Prout nahm (1817) an, dass die sämtlichen Atomgewichte Vielfache des Atomgewichtes von Wasserstoff seien. Die genaueren Analysen der späteren Forscher haben indessen dargethan, dass die Atomgewichte keineswegs ganze Vielfache der Einheit sind, und dass man keinen einfachen gemeinschaftlichen Faktor für die Atomgewichte nachweisen kann.

Dennoch ist es bemerkenswert, dass die Atomgewichte mancher Elemente beinahe ganze Zahlen sind.

Bemerkung 2. Die Methoden zur Atomgewichtsbestimmung sind also:

1. Die Analyse der molekularen Menge der Verbindungen des Elementes.

Die molekulare Menge, oder die Grösse der Grammolekel wird bestimmt:

a. Aus der Gasdichte und der Hypothese von Avogadro.
b. Aus dem osmotischen Druck der Lösungen der Verbindungen und den damit verknüpften Grössen.
c. Aus speziellen Betrachtungen über die Konstitution der Verbindungen.

Die Methode *a* kommt in erster Linie in Betracht.

2. Anwendung der Gesetze von Dulong und Petit und von Joule.

3. Anwendung des periodischen Systemes.

Eine jede der drei Methoden ergibt für das Atomgewicht

den Wert nur annähernd, der mittels der Analyse der Verbindungen korrigiert werden muss.

§ 75. **Schlussbemerkung über die Bedeutung des periodischen Systems.**

Das neuerdings von Rayleigh und Ramsay entdeckte Element Argon hat wahrscheinlich das Atomgewicht 39,9 und kann in das periodische System, wie dieses oben dargestellt, nicht eingereiht werden. Es ist also eine Umbildung des Systemes zu erwarten, da es nicht wahrscheinlich ist, dass es durch die Entdeckung des Argons seinen Wert ganz verlieren wird.

Das ebenfalls von Ramsay neuerdings entdeckte Element Helium ist auf sein Verhalten zum periodischen Systeme noch nicht untersucht worden.

INHALTSVERZEICHNIS.

ERSTES KAPITEL.

Definitionen.

ZWEITES KAPITEL.

Grundgesetze über die Zusammensetzung.

DRITTES KAPITEL.

Ueber das Verhalten der Gase.

VIERTES KAPITEL.

Einige Punkte aus der chemischen Wärmelehre.

FÜNFTES KAPITEL.

Lösungen.

SECHSTES KAPITEL.

Lichterscheinungen.

SIEBENTES KAPITEL.

Das periodische System.

ERRATA.

Seite	42,	Zeile	5	v. u.	statt	$H_2(SO_4)_{32}$	lies	$(H_2\ SO_4)_{32}$
„	55,	„	3	v. u.	„	C	„	*c*
„	85,	„	14	v. u.	„	Cl H (Gas)	„	*2 Cl (Gas)*
„	86,	„	3	v. o.	„	betrachet	„	*betrachtet.*
„	87,	„	9	v. o.	„	ClH	„	*2 Cl*
„	89,	„	16	v. o.	„	— A B	„	*A B*
„	96,	„	8	v. o.	„	Wasser	„	*Saür*
„	102,	„	11	v. u.	„	Essigsäure	„	*Ester*
„	103,	„	12	v. u.	„	H_2SO_4	„	$NaHSO_4$
„	104,	„	12	v. u.	„	heterogenem	„	*homogenem*
„	137,	„	13	v. o.	„	des osmotischen Druckes, lies *der electrolytischen Dissociation*		

I	VIII		
Lithium Li = 7,03			
Natrium Na = 23,05			
Kalium K = 39,15	Eisen = 56,0	Kobalt Co = 59,5	Nickel Ni = 58,9
Kupfer Cu = 63			
Rubidium Rb = 85,4	Ruthenium = 101,7	Rhodium Rh = 103,1	Palladium Pd = 106,4
Silber Ag = 107			

